Postverlagsort Dresden

BAND 109 NOVEMBER 1944 HEFT 2

APR 10 1947 LIBRARY PERIODICAL UNIVERSITY OF HAWAII

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft,**

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Unter besonderer Mitwirkung von

A. v. BUZÁGH BUDAPEST · **L. EBERT** WIEN · **G. F. HÜTTIG** PRAG · **A. KÜHN** BERLIN-DAHLEM · **E. MANEGOLD** DRESDEN · **G. SCHEIBE** MÜNCHEN

nach 36jähriger Leitung durch

WOLFGANG OSTWALD †

(1907—1943)

herausgegeben von

H. ERBRING MÜNCHEN · **F. HORST MÜLLER** LEIPZIG · **W. SCHEELE** WUPPERTAL/HANNOVER

REFERATENTEIL: **R. E. LIESEGANG,** FRANKFURT; PATENTTEIL: **J. REITSTÖTTER,** BERLIN

INHALT

R. E. Liesegang zum 75. Geburtstag (1. November 1944) 61

Aus dem Institut für physikalische Chemie und dem Vierjahresplaninstitut für Grenzflächenforschung, Halle a. d. S. (Vorstand: Prof. Dr. K. L. Wolf).

v. Eichborn, J.-L. (Halle a. d. S.), Zum gegenseitigen Haften räumlich nicht mischbarer Stoffe, II. Haftspuren im Hauchbild und Randlinienhysterese von Wassertropfen auf Quecksilberoberflächen (mit 8 Abb. im Text und auf 1 Tafel) 62

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule Prag.

Kubelka, P., und **R. Prokscha †** (Prag), Eine neue Methode zur Bestimmung der Oberflächenspannung von Kristallen (mit 5 Abb.) 79

Aus dem Institut für Zelluloseforschung Glanzstoff-AKU-HKI, Utrecht (Holland).

Hermans, P. H., J. J. Hermans und **D. Vermaas** (Utrecht, Holland), Studien im System Zellulose—Wasser, III. Die optischen Eigenschaften der Zellulosefasern in Abhängigkeit von ihrem Wassergehalt (mit 1 Abb.) 86

Aus dem Laboratorium für Elektrizität der Universität Jassy, Rumänien.

Procopiu, St. (Jassy, Rumänien), Die longitudinale Depolarisation des Lichtes durch kristalline Flüssigkeiten und durch die weichen Kristalle in Abhängigkeit von der Temperatur 90

Aus dem Laboratorium für Elektrizität der Universität Jassy, Rumänien.

Procopiu, St. (Jassy, Rumänien), Longitudinale Depolarisation durch eine Stärke-Suspension 95

Aus dem Physikalischen und Chemischen Institut der Universität in Laibach, Provinz Laibach.

Peterlin, A. (Dresden), **M. Samec** und **S. Detoni** (Laibach), Versuche zum Nachweis der Strömungsdoppelbrechung von Stärkesubstanzen (Studien über Pflanzenkolloide, L) (mit 2 Abb.) 96

Fortsetzung umstehend

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Kolloid-Z.

QD 549 K9

Aus der Abteilung für anorganische, physikalische und katalytische Chemie des Instituts für Chemie und Landwirtschaft „Nikolaos Kanellopoulos", Athen und Piräus.

Schwab, G.-M., u. Elly Schwab-Agallidis (Athen und Piräus, Griechenland), Gibt es gekoppelte Gas—Festkörper-Katalysen? (mit 1 Abb.) 99

Aus dem Laboratorium für Ultraschall des Zentrallaboratoriums und dem Laboratorium für Übermikroskopie der Siemens & Halske AG., Berlin, sowie aus der Medizinischen Universitätsklinik, Heidelberg.

Pohlman, R., und C. Wolpers (Berlin), Über das Verhalten histologischer Suspensionen im Ultraschallfeld (mit 3 Abb. im Text und auf 1 Tafel) 106

Referate:

III. Kolloidforschung 112

IV. Methoden, Apparate und Analyse. . . 113

V. Kosmische Physik, Mineralogie und Agrikulturchemie. 114

VI. Biochemie und Medizin. 114

VII. Technische Kolloidforschung 115

Bücherbesprechungen:

Eucken, A., Lehrbuch der Chemischen Physik, II. Band, 2. Teilband. Zweite vollkommen neubearbeitete Auflage 115

Heisenberg, W., Wandlungen in den Grundlagen der Naturwissenschaft. 5. Auflage 116

Lottermoser, A., Kurze Einführung in die Kolloidchemie, unter besonderer Berücksichtigung der anorganischen Kolloide 116

Laatsch, W., Dynamik der deutschen Acker- und Waldböden. 2. Auflage 116

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Schiebold, E., Beitrag zur Struktur der Zellulose, II. und III.

Kubelka, P., und R. Prokscha †, Einige Beobachtungen über die Unterkühlung von Wasser in Kieselsäuregel.

Meyer, K. A. G., Einige Bemerkungen zur Viskosität von aerokolloiden Systemen und des Überganges zu den Pulverdispersoiden.

Brill, R., Über die zwischenmolekulare Bindung bei Polyamiden.

Dobrowsky, A., Über die Diffusion der durch Elektrolyse entstandenen Massen, IV.

Breitenbach, J. W., Zur Kenntnis der Polymerisation des Styrols im emulgierten Zustand.

Ruess, G., Zur Objekterwärmung im Siemens-Elektronenübermikroskop.

Müller, H. O., Einrichtung zur genauen Exponierung übermikroskopischer Aufnahmen.

Gauditz, I. L., und R. Ramsauer, Vom Einfluß organischer Stoffe und organischer Zweistoffgemische auf die Grenzflächenreibung.

Lauer, K., R. Jaks und L. Skark, Zur Kenntnis der Xanthogenierung von Zellulose.

Lauer, K., Zur Kenntnis der Zellulosefasern. Über die Naßeigenschaften der Zellulosefasern, 8. Mitteilung.

Pavelka, F., Untersuchung über die Aluminium-Deckschicht, IV. Einige Versuche über die Adsorption von Cl'-Ionen an der Aluminium-Deckschicht mit deren Wirkung.

Lepeschkin, W. W., Molekulargewichtsbestimmung hochmolekularer Substanzen nach der Methode der longitudinalen Streuung in trüben Medien.

Lepeschkin, W. W., Neue Methoden bei der Untersuchung der Proteine und Wärmewirkung auf dieselben.

Hofmann, U., und A. Hausdorf †, Über das Sedimentvolumen und die Quellung von Bentonit.

Jakob, A., und H. Mahl, Über die Adsorption von Metallkolloiden an Bakterien.

Brintzinger, H., und B. Hesse, Dialkylaminmethylole, Tetraalkylaminmethylendiamine und Alkyloxazolidine als Gelatinehärtungs- und Gerbmittel.

Die „Kolloid-Zeitschrift" erscheint monatlich. Jedes Heft ist z. Z. 3½—4 Bogen stark. 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes RM 18.—. Im Jahre erscheinen 4 Bände. — Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die „Kolloid-Zeitschrift" zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. — Die „Kolloid-Zeitschrift" ist durch alle Buchhandlungen, Postanstalten des In- und Auslandes, sowie direkt vom Verlag zu beziehen.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Anzeigen usw. direkt an den Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32, erbeten.

Zahlungen für den Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, können auf nachstehende Konten geleistet werden: Bankkonten: Allgemeine Deutsche Creditanstalt, Dresden, Depositenkasse B — Reichsbank-Girokonto Dresden Nr. 7245 — Rumänische Kreditbank, Bukarest — Deutsche Bank, Filiale Istanbul. — Postscheckkonten: Dresden 17417, Belgrad 68151, Budapest 13175, Prag 500770, Zürich VIII 25401.

Manuskripte werden von den Herausgebern sowie von den Herren des „Beirates" unter folgenden Anschriften entgegengenommen:

Prof. Dr. H. Erbring, Freising-Weihenstephan, Technische Hochschule; Dozent Dr. F. Horst Müller, Mölkau bei Leipzig, Julius-Schreck-Str. 32; Reg.-Rat Dozent Dr. W. Scheele, Wuppertal/Barmen, Christbusch 25.

Prof. Dr. A. v. Buzágh, Budapest (Ungarn), Eszterházystr. 11; Prof. Dr. L. Ebert, Wien IX/71, Währinger Str. 42; Prof. Dr. G. F. Hüttig, Prag II, Berggasse 3; Prof. Dr. A. Kühn, Hechingen 2/Hohenz., Postfach 16; Prof. Dr. E. Manegold, Dresden-A. 24, Langemarckstr. 66b; Prof. Dr. G. Scheibe, München, Walther-v.-Dyck-Platz 1.

Geschäftsführender Schriftleiter: **Dozent Dr. F. Horst Müller, Mölkau bei Leipzig, Julius-Schreck-Str. 32.**

Autoren von Originalarbeiten erhalten bis zu 75 Sonderdrucke kostenlos. Weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

Die Schriftleitung bittet um Verständnis dafür, daß zukünftig bei allen für die Kolloid-Zeitschrift eingesandten Beiträgen besonders strenge Auswahl getroffen und besonderer Nachdruck auf größtmögliche Kürze gelegt werden muß. Knappe Zusammenfassungen am Schlusse der Arbeiten sind nach wie vor notwendig.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

109. Band | November 1944 | Heft 2

Republication to complete this periodical formerly reproduced and distributed in the public interest by United States Office of Alien Property Custodian.
Lithoprinted by EDWARDS BROTHERS, INC., Ann Arbor, Michigan, U.S.A. The quality of this reprint is determined by the printing and paper in the original copy used.
Published by J. W. EDWARDS, PUBLISHER, for Foreign Periodicals, Inc., Ann Arbor, Michigan, U.S.A.

Raphael Eduard Liesegang zum 75. Geburtstag

(1. November 1944)

Als vor 5 Jahren Liesegang seinen 70. Geburtstag begehen konnte, hatte die Kolloid-Zeitschrift zu Ehren des Jubilars das Novemberheft des Jahres 1939 als „Liesegang-Festschrift" herausgegeben, in der 38 Mitarbeiter mit Beiträgen vertreten waren.

Zweck dieser „Festschrift" war damals, wie Wo. Ostwald in der Einführung sagte, durch viele Fachgenossen (und darunter Große ihres Faches) auf Liesegangs Leistungen in den mannigfaltigen Arbeitsrichtungen hinweisen zu lassen; denn ein einzelner hätte den Jubilar und seine Bedeutung kaum richtig zu würdigen vermocht.

Eine ähnliche „Festschrift" heute zum 75. Geburtstag herauszubringen, ist aus zeitbedingten Gründen nicht möglich. Dennoch will die Kolloid-Zeitschrift ihrem ältesten und treuesten Mitarbeiter wenigstens Dank sagen für all die jahrzehntelange, ununterbrochene, wertvolle und immer hilfsbereite Mitwirkung. Besonders sei dabei neben mancher grundlegenden Originalarbeit, seiner einmaligen, nie ermüdenden Referiertätigkeit, sowie der Betreuung des Referatenteiles gedacht, der seit 1919 ununterbrochen unter seiner Leitung steht.

Liesegangs Bedeutung als Mensch und als Gelehrter dürfte unseren Lesern bekannt sein. Trotzdem sei empfohlen, nochmals in Band 49, Seite 221 (1929) der Kolloid-Zeitschrift nachzulesen, was er, der „freie Student", der er nach seiner eigenen Aussage stets geblieben ist, in seinem autobiographischen Bericht gelegentlich seines 60. Geburtstages über sich selbst zu sagen hatte, und was Wo. Ostwald in seiner Einführung zur „Liesegang-Festschrift" (Kolloid-Zeitschrift Band 89, Seite 105, 1939) über Liesegang geschrieben hat.

In den verflossenen weiteren 5 Jahren ist seine Arbeit, seine erstaunliche Beherrschung der „universitas literarum" und seine überragende Kenntnis des in- und ausländischen Schrifttums nicht geringer, im Gegenteil noch größer, vertiefter und umfassender geworden, soweit das überhaupt möglich war.

Als man Liesegang anläßlich des ihm zu seinem 70. Geburtstag veranstalteten akademischen Festaktes auch die Glückwünsche der Kolloid-Zeitschrift überbrachte, mußte erwähnt werden, daß damals schon rund 9000 Referate aus Liesegangs Feder stammten. Er antwortete hierauf: „Die 9000 Referate habe ich nicht für die Kolloid-Zeitschrift geschrieben. Es waren Notizen, die ich machen mußte, um zu lernen. Sie sind dann nur nebenbei auch gedruckt worden!" So ist es geblieben bis auf den heutigen Tag, und die Zahl der von ihm stammenden Referate, die er niederschrieb, „um zu lernen", hat sich um weitere ca. 2½ Tausend erhöht.

Möge dem treuen Freund der Kolloid-Zeitschrift noch manches weitere Jahr seine geistige Frische und Regsamkeit erhalten bleiben und möge er ungebrochen weiterwirken und „lernen" können für sich und die Wissenschaft!

Kolloid-Zeitschrift.

Aus dem Institut für physikalische Chemie und dem Vierjahresplaninstitut für Grenzflächenforschung, Halle a. d. S. (Vorstand: Prof. Dr. K. L. Wolf).

Zum gegenseitigen Haften räumlich nicht mischbarer Stoffe, II.

Haftspuren im Hauchbild und Randlinienhysterese von Wassertropfen auf Quecksilberoberflächen*).

Von Johann-Ludwig von Eichborn (Halle a. d. S.).

(Eingegangen am 22. Juli 1944)

Fragestellung.

1. Wie der Verf. früher gezeigt hat[1]), steht die übliche Auffassung nach Young über die Bedeutung des Randwinkels eines Flüssigkeitsraumes an der Oberfläche eines anderen Stoffes als Ausdruck eines mechanischen Gleichgewichtes der als Grenzflächen-„Spannungen" (im Sinne mechanischer Kräfte) aufgefaßten Spezifischen Freien Grenzflächenenergien (Spezif. Grenzflächenarbeiten) entweder in Widerspruch mit der Erfahrung, daß oft statt eines einzigen mechanisch stabilen Randwinkels eine ganze Skala mechanisch stabiler Randwinkel existiert („Ruherandwinkel-Spielraum", *I, 14*) und demnach eine Skala von Wertetripeln der Spezif. Grenzflächenarbeiten existieren müßte, oder in Widerspruch mit der Theorie, wonach es eine eindeutige, mit den Spezif. Grenzflächenarbeiten durch die Duprésche Gleichung verknüpfte Spezif. Haftarbeit zwischen der Flüssigkeit und der fremden Oberfläche geben müßte.

Unter Hinweis auf die zahlreichen Fälle, in denen das Anhaften zweier Stoffe aneinander mit irreversibel verlaufenden Vorgängen in der Grenzfläche (Grenzflächen-Reaktionen und -Mischungen) verbunden ist, wurde für diesen Widerspruch die grundsätzliche Möglichkeit einer Erklärung darin gesehen, daß in der Tat im Sinne einer mit rein mechanischen Verfahren meßbaren Arbeit ein eindeutiger Betrag für die Spezif. Haftbarkeit gar nicht zu erwarten ist, sondern in diesem Sinn mechanische Anhaft- und Enthaft-Arbeit [bzw. Umhaft-Arbeit in der einen oder anderen Richtung bei Beteiligung des dritten Stoffraumes mit besonderen Bausteinen[2])] verschieden große Beträge aufweisen können.

Der Betrag, um den der Enthaftarbeitsbetrag größer als der der Anhaftarbeit zu erwarten ist, wäre als Abnahme Freier Energie, als Chemischer Arbeitseffekt (im Sinn einer Reaktions- oder Mischungsarbeit) während der Haftdauer verloren gegangen.

Eine kritische Betrachtung der einer befriedigenden Ableitung entbehrenden Youngschen Gleichung (*I*, Anhang a) führte zu der Feststellung, daß in ihr die Spezif. Grenzflächenarbeiten nur als „generalisierte Kräfte" und die Größe der Grenzflächen nur als „innere Arbeitskoordinaten" (analog den „Reaktionslaufzahlen" von Volumenreaktionen) aufzufassen sind (*I, 28*). Dieser Feststellung ist die auch bereits in *I, 25* erwähnte zweite ergänzend hinzuzufügen, daß die Youngsche Beziehung höchstens für die lokalen Werte der Spezif. Grenzflächenarbeiten am Ort der Randlinien gelten kann, da zum mindesten an Grenzflächen, an denen feste Körper beteiligt sind, die Spezif. Grenzflächenarbeit längs der Grenzfläche im allgemeinen keine konstante Größe ist.

Versucht man die Youngsche Gleichung für die ganze Skala mechanisch stabiler Randwinkel gelten zu lassen — wobei entsprechend eine Skala mechanischer Anteile des Betrages der Spezif. Haftarbeit anzunehmen ist — so kommt man zu dem Schluß, daß eine solche Skala dann möglich wäre, wenn eine Skala mechanisch

---

*) Dem Gedenken Wo. Ostwalds gewidmet. Der Verfasser bedauert, dem Autor der für Probleme und Erscheinungen von der hier mitgeteilten Art überaus lesenswerten Abhandlung über „Physikalisch-Chemische Metastasen", Kolloid-Z. **100**, 2 (1942), nur noch nachträglich für einen persönlichen schriftlichen Hinweis auf die „Dreistasenkante" (Randlinie) danken zu können.

[1]) Vergleiche die Veröffentlichung I zum „Gegenseitigen Haften räumlich nicht mischbarer Stoffe": Probleme der Randwinkeltheorie, Kolloid-Z. **107**, 107 (1944), im folgenden als *I* zitiert.

Berichtigung zu Fußnote 27 dort, 2. Absatz: Die Bemerkungen in der dort als (26) zitierten Arbeit von R. Haul über eine Arbeit von Dunken, Klapproth und Wolf [dort als (25) zitiert] bestanden insofern zu Recht, als in (25) in einer Tabelle versehentlich andere Zahlenwerte eingesetzt wurden, als im Text der Theorie entsprechend vorausgesetzt worden war.

[2]) Nur wenn von den drei in der Randlinie zusammentreffenden Stoffräumen der eine allein von den Dämpfen der zwei anderen erfüllt ist, kann man streng von der Spezif. Haftarbeit zwischen Stoffen als einer nur von den Bausteinen zweier Stoffräume abhängigen Größe sprechen. Andernfalls muß man immer das Medium des dritten Raumes beachten, lassen sich im Grunde immer nur Umhaftarbeiten definieren, was dem entspricht, daß auch die Spezif. Oberflächenarbeit (spezifische Freie Oberflächenenergie) als autonome Eigenschaft nur eines Stoffes streng nur für die Grenzfläche gegen seinen eigenen Dampf definiert ist und daß im allgemeinen die Spezif. Grenzflächenarbeit als Eigenschaft eines Stoffpaares an ihre Stelle tritt. Die Spezif. Umhaftarbeit ist also Eigenschaft eines Stofftrios oder genauer eines Stoffpaares in einem bestimmten Medium als dritten Stoff — definitionsgemäß ist es nicht gleichgültig, welcher der drei Stoffe bzw. Stoffräume als Medium gemeint ist, vgl. *I*, S. 125, Gl. (8a), (8b) und (9).

stabiler oder in indifferentem Gleichgewicht befindlicher örtlicher Änderungen oder Verschiebungen der spezifischen Freien Grenzflächenenergien am Ort der Randlinie möglich wäre.

Es müßte sich um die zwischenmolekularen Kräfte zwischen nächsten Nachbarn und deren Nahordnung betreffende Verschiebungen in molekularen Flächenbereichen handeln, die man sich als eine Vorbereitung des zu einem „Wandern der Randlinie" notwendigen Lösens von Bausteinbindungen vorzustellen hat. Es soll hier auf eine nähere Ausführung von allgemeinen Bildern verzichtet werden, die sich an dem Energieerhaltungssatz und vor allem dem am besten als „allgemeinen Ablaufsatz" (für spontan verlaufende molekulare Vorgänge) definierten Entropiesatz [nach Schottky (1) I, § 3, u. a., S. 21ff. und § 7, u. a., S. 53, 56, 64, 65; auch III, § 2, S. 140ff.] zu orientieren hätten (vgl. auch *I*, bei Fußnote 9), ebenso wie auf speziellere kinetische Vorstellungen, da der Gedanke vorerst mehr als Arbeitshypothese zu nehmen ist.

Wichtig ist jedenfalls, daß für die Aufrechterhaltung der örtlichen Häufungen bzw. Verarmungen Freier Grenzflächenenergie Hemmungen anzunehmen sind, die diese Zwischenzustände der Bausteinbindung und -lösung in der Randlinie in mechanisch stabilem oder indifferentem Gleichgewicht halten.

2. Wodurch diese Hemmungen in den Zwischenzuständen im einzelnen zustande kommen können, läßt sich vorerst nicht sagen, es ist aber experimentell festzustellen, daß welche auftreten, wenn die Randlinie „klebt" und unter einmaliger Einwirkung einer äußeren Kraft bei klebender Randlinie die „gegenseitige Lage zwischen Flüssigkeitsraum und Unterlagefläche" *(I, 15)* geändert wurde. Die dadurch erzwungene „Deformation" des Randwinkels[3]) bleibt danach in vielen Fällen erhalten, d. h. die Randlinienlage auf der Unterlagefläche, die „absolute Randlinienlage auf der Bezugsfläche" bleibt erhalten. Die Randlinie „klebt" trotz deformierten Winkels, der Winkel bleibt deformiert trotz Aufhörens der äußeren Kraftwirkung, die zur Deformation des Winkels führte.

Gegenüber dem Flüssigkeitsraum ist damit die „relative Randlinienlage" verändert, sie ist eine „Hystereselage" und, da keine äußere Kraft weiterhin auf den Bewegungsspielraum des Randwinkels einwirkt, besteht also eine Hemmung, welche in Abwesenheit äußerer Kraft verhindert, daß die Deformation des Randwinkels rückgängig gemacht wird. Diese Deformation ist also keine „elastische" im klassischen Wortsinn der Deformationsmechanik.

Das einfachste Beispiel für diesen Fall von Hystereselagen der Randlinie ist die Tauchplatte nach Fig. 1.

Der Ort der Randlinie auf der Platte, die „absolute Randlinienlage", wird trotz Hebens und Senkens der Platte, wenn die Randlinie klebt, bewahrt, soweit die hierfür notwendige Deformation des Randwinkels möglich ist, soweit der Ruherandwinkel-Spielraum reicht[4]).

Um den Unterschied zu einer „elastischen" Deformation mit Gegenkraft klar zu machen, ist ein Vergleich solcher Fälle wie der der Tauchplatte [vgl. auch unten ausgesaugten und aufgefüllten Tropfen, Fig. 3 *(5)*] ohne fortwährende äußere Krafteinwirkung auf die Bausteinbindungen in der klebenden Randlinie mit solchen Fällen nützlich, wo sich Hystereselagen der Randlinie gegenüber dem Flüssigkeitsraum und ihnen entsprechende Deformationsrandwinkel ausbilden, während eine Kraft fortdauernd ausgeübt wird, die zu einem Wandern der

[3]) Randwinkel als Gestaltelement einer festflüssigen Stofffläche nverbindung in Analogie zum Kristallwinkel, dem Gestaltelement fester Stoffflächenverbindungen, dem Element der Gleichgewichtsform eines Kristalles (der „Kristalltracht") aufgefaßt *(I, 21)*.

[4]) Dr. H. Dunken machte darauf aufmerksam, daß Grenzen dieses Spielraums bei vorgegebenen geometrischen Verhältnissen des Flüssigkeitsraumes und seiner festen Berandung vielleicht dadurch geschaffen sein könnten, daß die freie Flüssigkeitsoberfläche nicht beliebige mechanisch stabile Gleichgewichtsformen annehmen kann (vgl. Anhang b), wenn die Randlinie nicht frei auf der Unterlage verschieblich ist.

Die von ihm für einen wachsenden, frei liegenden zylindrischen Tropfen (analog dem rotationssymmetrischen nach Fig. 3b) durchgeführte Rechnung konnte allerdings zunächst insofern nichts Neues bringen, als mathematisch das Problem dasselbe ist, wie etwa für einen aus einem Spalt quellenden Tropfen, der die Spaltkanten nicht übersteigen kann.

Neu wird jedoch die Auslegung des maximal möglichen Winkels π gegen die horizontale Unterlage. Im Gegensatz zu einem hängenden wachsenden Tropfen [vgl. Dunken (12)], dessen Basis an den Durchmesser oder die Spaltbreite seiner Austrittsöffnung gebunden ist, kann nämlich dieser liegende quellende Tropfen mit gebundener Basis eine stetige Folge von Volumengrößen mit Randwinkeln zwischen 0 und π ausbilden.

Bei der meist üblichen Auffassung des Beharrens der Randlinie an einer Kante geht man davon aus, daß sie „mikroskopisch gesehen" rund sei und sich an ihr mit Hilfe kleiner Verschiebungen der Randlinie bereits große Winkeländerungen gegen eine Seitenrichtung erzielen ließen. Ob auch dieser z. B. von Coghill und Anderson (2) messend verfolgte „Kanteneffekt" in Wirklichkeit mit Hystereselagen der Randlinie zusammenhängt, sei offen gelassen. Man hat auch umgekehrt gemeint, als Ursache des Klebens der Randlinie solchen Kanteneffekt an Kanten der „submikroskopischen Rauhigkeit" der festen Oberflächen vermuten zu dürfen [vgl. N. K. Adam (3), S. 186, auch K. Schultze (3a)]. Für unseren flüssigen oder zähflüssigen bis festen [jedoch oft unverändert poliert spiegelnden (11)] Quecksilberoberflächenzustand scheint das ausgeschlossen.

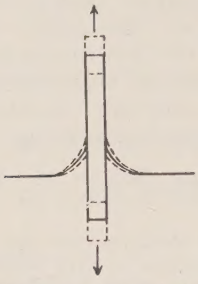


Fig. 1. Randlinienhysterese bei gehobener und gesenkter Tauchplatte.

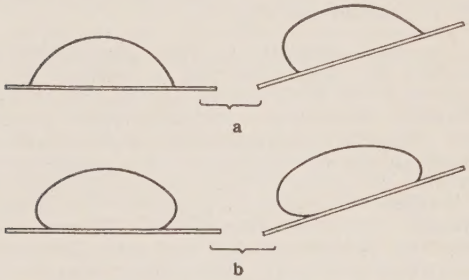


Fig. 2. Randlinienhysterese bei schief liegendem Tropfen:
a) mit spitzem,
b) mit stumpfem Tropfenneuwinkel.

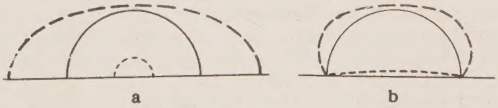


Fig. 3. Aussaugen und Auffüllen liegender Tropfen:
a) ohne,
b) mit Randlinienhysterese.

Randlinie, einem Nachgeben des „Scharniers" unter Rückstellung des Winkels, führen müßte, wenn sie nicht klebte.

Ein einfaches Beispiel hierfür ist der auf fester Unterlage schief liegende Tropfen nach Fig. 2 [eine ähnliche Gestalt hat ein unter Winddruck stehender horizontal liegender Tropfen[4a])]. In diesem Beispiel ist wohl zum Zwecke der Oberflächenvergrößerung des Tropfens von einer äußeren Kraftquelle (Schwerkraft bzw. Windkraft) äußere Arbeit geleistet worden. Aber es handelt sich auch hier nicht etwa um eine Speicherung äußerer Arbeitsleistung durch das Randwinkel-Bewegungssystem im Sinn einer „potentiellen (mechanischen) elastischen Energie"[4b].)

Wenn in Fällen wie Fig. 2 und Fußnote 4b die Verformung des Randwinkels nur solange aufrecht-

---

[4a]) Mit dem Fall des schief liegenden Tropfens beschäftigte sich bereits Sulman vor 1920 [vgl. (3b)] und nach Zitat von Sulman führte Edser für ihn eine Rechnung durch [vermutlich enthalten in Edsers dem Verfasser bisher nicht zugänglicher Veröffentlichung (3c)]. Vgl. auch *I.*, *15*, sowie Fußnote 30 und 48 dort.

In Weiterführung seiner Rechnungen über die Grenzfälle von möglichen Tropfenformen (Fußnote 4) hat Dunken neuerdings auch zylindrische Tropfen auf schiefer Unterlage berechnet.

Es zeigte sich, was aus der bisherigen Theorie der Gleichgewichtsformen von Tropfen nicht klar war, daß zwischen den allgemeinen Profilkurven „liegender" und „hängender" Tropfen mathematisch kein Unterschied besteht, sondern die allgemeine Kurve für den horizontal liegenden Tropfen über die des schief liegenden und des schief hängenden in diejenige für horizontal hängende Tropfen stetig übergeht.

Wie es nun für jeden hängenden Tropfen von gegebener Basisbreite [vgl. die bereits in Fußnote 4 zitierte Arbeit Dunkens (12)] ein maximal mögliches Volumen gibt (als Funktion von Wichte und Spezif. Oberflächenarbeit), so besitzt, womit die anfängliche Vermutung Dunkens sich bestätigt, auch jeder schief liegende bzw. schief hängende Tropfen für gegebene Basisbreite und -neigung ein Maximalvolumen. Dieses ist für gegebene Basisbreite im Übergang von „liegenden" zu „hängenden" Tropfen um so kleiner, je größer an der Tropfenprofilkurve der Anteil der allgemeinen Gestaltkurve hängender Tropfen ist, d. h. je mehr der Tropfen „hängt", je weniger er „liegt". Für gegebene Basisbreite ist also das Maximalvolumen des horizontal hängenden Tropfens (Unterlagenneigung gleich 200 Neugrad) das kleinste.

Da bei gegebener Basisbreite und -neigung zu jedem Volumen eine eindeutige Oberflächenform und eindeutige obere und untere Randwinkel gehören [vgl. Abschn. *(35, 36)*, Anhang], folgt, daß dem jeweiligen Maximalvolumen ein Paar von kapillar extrem möglichen Randwinkeln entspricht, dessen Werte von dem Stoff der Unterlage ganz unabhängig sind. Bei Überschreiten des Maximalvolumens und der Extremwinkel für gegebene Basisbreite und -neigung oder umgekehrt Überschreiten der für gegebene Basisbreite und Tropfenvolumen noch zulässigen Neigung der Unterlage und zugehörigen kapillaren Extremwinkel wird der Tropfen unstabil.

Ist das Tropfenvolumen für die gegebene Basisbreite kleiner als das Maximalvolumen des horizontal hängenden Tropfens, so liegt die zulässige Neigung allerdings „jenseits 200 Neugrad". Ist es jedoch größer, so gibt es eine maximale Unterlagenneigung zwischen 0 Neugrad („Horizontalliegen") und 200 Neugrad („Horizontalhängen") und zugehörige kapillare Extremwinkel, bei der ein Tropfen von allen Benetzungsfragen unabhängig ins Rutschen kommen bzw. abfallen muß.

Diese extremen Rutsch- bzw. Abfallwinkel sind nur von den Stoffen der einen Flüssigkeitsgrenzfläche und nicht von denen der drei in der Randlinie zusammentreffenden Grenzflächen abhängig. Sie sind nur bei ausreichender Klebkraft der Bausteine in der Randlinie verwirklichbar und geben ein Maß für deren obere Meßgrenze.

Leider ist kaum zu erwarten, daß sich auch rotationssymmetrische Tropfen mathematisch in gleicher Weise untersuchen lassen, eine qualitative Übertragung der Überlegungen auf diese leichter herstellbare Tropfenform ist jedoch sicher erlaubt und soll experimentell erprobt werden.

[4b]) Ein anderes einfaches und berechenbares Beispiel für Randlinienhystereselagen unter fortwährender äußerer Kraftwirkung bietet ein Flüssigkeitsfaden (Spezif. Oberflächenarbeit σ) in einer Kapillare (Radius r), dessen beide Enden unter verschiedenem Druck stehen. Solange durch Änderung des Randwinkels ϑ im Spielraum zwischen Vordrück- und Rückzugswinkel $\vartheta_v > \vartheta_R$ die Drucksprünge $2\sigma \cos\vartheta/r$ an den gekrümmten Fadenendflächen sich dem Druckunterschied δp der Außendrucke in der

erhalten bleibt, wie die äußere Kraftwirkung währt, und bei deren Wegfall automatisch eine Rückdeformation stattfindet, so ist dies offensichtlich eine Wirkung der freien Flüssigkeitsoberfläche, welche ihrerseits eine Kraftwirkung auf das Randlinienscharnier bzw. gegen dessen Hemmungen auszuüben imstande ist und vordem allein der äußeren Kraft das Gleichgewicht hielt.

Wäre es anders als hier beschrieben, so würde auch seitens der klebenden Randlinie eine Gegenkraft ausgeübt werden müssen wie von einer „Torsionskraft im Scharnier". Es ist aber nicht denkbar, daß in dem Fall einer fortwährenden äußeren Kraft eine solche „Torsionsspannung" auftritt, im kinematisch grundsätzlich gleich gearteten Fall einer einmaligen äußeren Wirkung wie bei dem Tauchplattenbeispiel (Fig. 1) oder des ausgesaugten Tropfens (Fig. 3) aber ausbleibt.

3. Nicht daß die Randlinie (oder auch die ganze Haftfläche[5]) kleben kann, ist damit das jetzt gegenüber *1* aufgeworfene Problem, sondern, wie die Randlinie sich hierbei verhält und diese Tatsache mit der Youngschen Beziehung vereinbart werden könnte, deren äußerer Anschaulichkeit man auch gern einen inneren Sinn beilegen möchte.

Wir stellen uns also zur Aufrechterhaltung der Youngschen Beziehung für alle aus Hysteresenlagen der Randlinien folgende Deformationswinkel (vgl. Anhang b) vor, daß mechanisch stabile „energetische Zwischenzustände" derselben (geometrisch unveränderten) absoluten Randlinienlage auf der Unterlagefläche zwischen einem Tief Freier Energie in einer Soll-Lage mit einem „Soll-Winkel" *(1, 14)* und den zwei Grenzlagen mit den statischen Grenzwinkeln des Ruhewinkel-Spielraumes oder (vgl. Anhang a) auch ohne solches Tief zwischen diesen zwei Grenzen möglich sind, die dem Gesamtgehalt der drei Grenzflächen in der Randlinie an Freier Energie nach etwa gleichberechtigt sind.

Mechanisch stabile lokale Unterschiede der spezifischen Freien Grenzflächenenergie sind nun nur von fest-gasförmigen und fest-flüssigen Grenzflächen her bekannt, dagegen nicht (jedenfalls nicht in größeren Bereichen) an flüssig-gasförmigen oder flüssig-flüssigen Grenzflächen. Deshalb hielt der Verf. es einen Versuch wert, festzustellen, ob Hysterese der Randlinienlage (Kleben der Randlinie) mit einem Deformationswinkel-Spielraum auch von solchen Randlinien grundsätzlich möglich wäre, die von Flüssigkeiten auf flüssiger Unterlage gebildet werden.

Übersicht über die gewonnenen Beobachtungen.

4. Als Modell einer flüssigen Unterlage wurde Quecksilber gewählt, welches mit großer Wichte und geringer Zähigkeit hierfür gute Bedingungen zu bieten schien, und zunächst das Verhalten von Luft-Wasserrandlinien (von Tropfen) auf ihm untersucht.

Zunächst überraschend, wurde gefunden, daß auch diese Randlinien Hysterese zeigen können. Im Verfolgen der Erscheinungen wurden jedoch unerwartet Haftspuren entdeckt, die unter Umständen (im Hauchniederschlag) von Tropfen benetzt gewesene Flecken der Quecksilberoberfläche wiedergeben. Es stellte sich bald heraus, daß zwischen der Bedingung für Kleben der Randlinie und Erscheinen der Haftspuren enge Beziehungen bestehen müssen, eine Vermutung, die auch durch Zusammenstimmen gewisser Einzelheiten in den möglichen Beobachtungen gut belegt wurde. Hierüber wird im folgenden ausführlicher berichtet.

Um die stoffliche Ursache der Haftspuren zu ergründen, wurden Versuchsanordnungen zur unmittelbaren Kondensation von Wassertropfen auf ihre Unterlage erprobt und mikroskopische Vergleichsbeobachtungen der Haftspuren von bekannten Salz- und Zuckerlösungen angestellt. Zugleich wurde in orientierenden Versuchen festgehalten, daß analoge Erscheinungen auch mit Wassertropfen auf polierten Oberflächen fester Metalle zu erhalten sind[6]). Auch einen kurzen

---

Kapillare, außerhalb des Flüssigkeitsfadens, ausgleichend entgegenstemmen können, bleibt der Faden in Ruhe. Mit Hilfe des gerade ausgehaltenen Druckunterschiedes

$$\delta p_{max} = (\lambda\, 2\, \sigma/r)\ (\cos \vartheta_R - \cos \vartheta_v)$$

muß sich also der maximale Unterschied

$$\delta \beta = \sigma \cdot \delta \cos \vartheta = \sigma\, (\cos \vartheta_R - \cos \vartheta_v)$$

der spezif. Taucharbeit der Kapillarwand mit der Flüssigkeit unmittelbar messen lassen, vgl. hierzu G. D. Yarnold (3d), der solche Messungen in Bewegung und für Ruhe (extrapoliert aus Geschwindigkeitsabhängigkeit im Zusammenhang mit Zähigkeitseinfluß bei der Bewegung) mit Quecksilberfäden in Glaskapillaren durchführte.

[5]) Da bei jeder Wanderung der Flüssigkeit über ihre Unterlage jeder Punkt der Haftfläche zuerst Randlinienpunkt ist (auf der vorschreitenden Seite) bzw. zuletzt Randlinienpunkt war (an der Rückzugseite), genügt es bei der Frage der Klebhemmung gegen diese Wanderung, vom Kleben der Randlinie zu sprechen.

[6]) Trotzdem haben die Einzelheiten der Hauchbilderscheinung anscheinend noch wenig Beachtung gefunden. Nach Freundlich (4), S. 231 und 235, sind Hauchbilder nur aus zwei anderen Beispielen in der Literatur bekannt und näher untersucht [Moser (1840) und Waterhouse (um 1906)]. Zum Vergleich heranzuziehen wären auch Beobachtungen von N. Fuchs (5) über die Taubildung. — Das allgemeine Verhalten von Wassertropfen auf Metalloberflächen in Luft und chemische Vorgänge an der Wasser/Luft-Randlinie auf Metallen ist im Rahmen der Korrosionsforschung u. a. besonders von Evans (6) studiert worden, wie dem Verfasser erst nachträglich bekannt wurde. Vergleiche auch Tödt (7) sowie Stäger und Künzler (8), welche die Untersuchungen auf das Verhalten von Wasser-in-Öl-Emulsionen übertrugen. Schließlich seien die Randlinienspuren von Wasser-

Bericht hierüber, ergänzt durch eine Mitteilung über Wassertropfen-Verdampfung und Haftspuren in reinem Wasserdampf-Vakuum, enthält die vorliegende Veröffentlichung über diese Arbeiten.

Bei dem Versuch, die mechanische Stabilität der klebenden Luft-Wasserrandlinie auf Quecksilber noch anders als mittels des zuerst angewandten Aussaug- und Auffüllverfahrens der Tropfen zu erproben, wurden die (dem Verf. ursprünglich nicht bekannten) Mitteilungen älterer Literatur bestätigt, daß sich auf Quecksilber unter der gleichzeitigen Einwirkung von Luft und Wasser allmählich eine feste Haut bildet. Dabei konnten bemerkenswerte Einzelheiten über den zeitlichen Ablauf dieses Vorganges unter bestimmten Bedingungen festgestellt werden, unter anderem eine umkehrbare Verzähigung der Quecksilberoberfläche durch Hauchniederschlag, sowie eine Verfestigung der Haftfläche (Schollenbildung) frisch aufgesetzter Wassertropfen bei bestimmtem Alterungsstadium der Oberfläche.

Über diese verschiedenen Aggregatzustände der Quecksilberoberfläche, ihre Prüfung und zeitliche Veränderung unter bestimmten Versuchsbedingungen mit Luft, Wasserdampf und Wasser soll später berichtet werden.

Ebenso ist einer späteren Mitteilung vorbehalten, was wir bisher über die Übergangszustände des Verhaltens der Luft-Wasserrandlinie auf Quecksilber gegen verschiedene mechanische Erprobungen von dem ganz frischer Randlinien (auf luftfrischer Unterlage) bis zu dem von festgewachsenen, äußerst stabil klebenden, mit der fest gewordenen Quecksilber-Luft-Grenzfläche gealterten Randlinien feststellen konnten, wobei diese beiden Zustände der Randlinie als typische Grenzfälle gefunden wurden.

Bei diesen Stabilitätsprüfungen der Randlinie von liegenden, schwimmenden oder auf fester Unterlage sitzenden Wassertropfen wurden — unter Heranziehung der Oberfläche fester Metalle als feste Vergleichsunterlage — allgemeine Methoden entwickelt, die zwar vorläufig rein qualitativer Art sind, dennoch aber charakteristisch genug, um auf andere stoffliche Verhältnisse übertragbar sein zu dürfen, und über die ebenfalls noch gesondert berichtet wird.

tropfen auf „Aufbaufilmen" („Built-up-layers") von fettsauren Salzen erwähnt, die J. J. Bikerman (8a) entdeckte. Mit Randlinienhysterese wurden bisher solche Spuren nicht in Zusammenhang gebracht. Von Bikerman werden a. a. O. jedoch Randwinkelbeobachtungen anderer Art mitgeteilt, die mit der bisherigen Youngschen Theorie nicht verständlich sind.

Aussaugen von liegenden Tropfen.

5. Die Versuche wurden mit Tropfen von einfach oder doppelt destilliertem Wasser auf Oberflächen von sorgfältig gereinigtem Quecksilber[7]) begonnen. Die Tropfen wurden mit 3 bis 5 mm Durchmesser mittels einer Pipette aufgesetzt und zunächst auf ihr Verhalten beim Aussaugen untersucht.

Hierbei sind nach Anhang b zwei typische Verhaltungsweisen zu erwarten[8]). Bei der hyste-

[7]) Das Reinigungsverfahren (Schütteln mit Kaliumpermanganat und anschließend Salpetersäure und Wasser, Destillieren im Vakuum), welches von A. Dobrowsky (9) näher beschrieben wurde, ist hier im Institut für Zwecke der Messung von Spezif. Grenzflächenarbeiten mit Quecksilber erprobt. Auch auf frisch destilliertem Quecksilber innerhalb des Auffangkolbens der Vakuumapparatur wurde vom Verfasser jedoch bisher nicht das angebliche Kriterium des spontanen Spreitens von Wassertropfen für höchste Reinheit der Quecksilberoberfläche erzielt. Burdon (10), der ausführliche Spreitversuche mitgeteilt hat, gibt in seinem Buch über die Versuchsanordnung wenig Aufschluß. Nach seinen Angaben spreitet jedoch neutrales Wasser in Unterschied von schwach saurem nur verhältnismäßig langsam und spreitet schwach alkalisches gar nicht. Entsprechend soll die Spezif. Grenzflächenarbeit von alkalischem Wasser über, die von saurem Wasser unter der von neutralem liegen. Für neutrales Wasser wird nach sorgfältigen Messungen von H. Brown (11) in Übereinstimmung mit der sonstigen Literatur der Wert von rund 374 erg/cm² angegeben.

Wir bestimmten ihn selbst mit unserem „Leitfähigkeitswasser" nachträglich zu 383 bis 387 erg/cm². Zur Kontrolle wurden daraufhin auch schwach saure und schwach alkalische Lösungen in diesem Wasser gemessen. Die Zahlenwerte sind für die 10^{-5}, 10^{-4} und 10^{-3} normalen Lösungen von HNO_3 380, 377 und 366 bis 374, für NH_3-Lösungen von etwa der gleichen Ionenkonzentration 382, 394 und 405. (Die Messung erfolgte nach der Tropfengewichtsmethode [Dunken (12)]. Da für die Wägung der Hg-Tropfen das Flüssigkeitsvolumen, in dem sie gebildet und abgefangen wurden, verdampft werden muß, waren Ionenlösungen benutzt worden, die hierbei keinen Rückstand geben. Die Konzentration der NH_3-Lösungen war nur durch Titration mit HCl bestimmt worden. Es ist also nicht ausgeschlossen, daß alle unsere Versuche für schwach alkalisches Wasser gelten, wobei der Alkaligehalt aus dem Glas der jeweils benutzten verschiedenen Gefäße stammen müßte. Gegen diese Annahme scheinen Ergebnisse mit unmittelbar auf die Quecksilberoberfläche destillierten Tropfen zu sprechen, die sich in die anderen gut einfügen *(22)*, sowie der negativ ausgefallene Versuch, Haftspuren durch eine mehrere Minuten währende Überschichtung mit Wasser auszulöschen *(26)*, was jedenfalls sehr unwahrscheinlich macht, daß etwa aus den Tropfen adsorbierte Ionen für die Haftspuren verantwortlich sind.

[8]) Sie wurden für die ursprüngliche Fragestellung vom Verfasser auf Grund von Verdunstungsbeobachtungen Petersens (13) (Wasser auf Mineraloberoberflächen) und in Anlehnung an Rehbindersche Versuche (14) mit Gasblasen erprobt. Rehbinder teilt für Gasblasen, die unter Wasser an Mineraloberflächen und „Sammler"-Adsorptionsschichten auf ihnen hafteten, beide Verhaltungsweisen als verwirk-

resefreien zieht der Tropfen seine Randlinie unter Konstanz des Randwinkels nach Fig. 3a zusammen, bis mit dem Volumen Null auch die Basisfläche Null erreicht ist. Bei Kleben der Randlinie durchläuft der relative Basisdurchmesser die Werte einer Hystereseskala, die von der „Vorgeschichte", die den konstant bleibenden absoluten Basisdurchmesser bestimmte, abhängig ist (Schema Fig. 3b) und durch den Rückzugswinkel begrenzt sein kann. Ist diese Grenze erreicht, so zieht der Tropfen nun unter konstantem Rückzugs-Winkel seine Basis nach Schema Fig. 3a zusammen. Ist der Rückzugs-Winkel jedoch Null, so erreicht der Tropfen das Volumen „Null" mit konstant bleibendem absolutem Basisdurchmesser, er wird total platt, wird zu einer „Flüssigkeitsrestschicht".

6. Obwohl im folgenden Versuche auf teils flüssiger, teils fester Quecksilberoberfläche mitgeteilt werden und zur vollständigen Beschreibung des Zusammentreffens von drei flüssigen Grenzflächen in einer Randlinie zwei Randwinkel beachtet werden müssen (*1*, Anhang a, *23*), ist hier der Einfachheit halber nur von dem in der Tropfenflüssigkeit gemessenen Randwinkel die Rede. Wegen des großen Unterschiedes der Wichten und der Spezif. Oberflächenarbeiten von Quecksilber und Wasser erscheint es rein anschaulich bereits erlaubt, in dieser Hinsicht die Quecksilberoberfläche als quasi-gestaltfeste Unterlage für die Wassertropfen zu betrachten und den im Quecksilber 1 gemessenen Randwinkel wie den in Festkörpern 1 zwischen den Grenzflächen 12 gegen den Stoffraum 2 und 13 gegen den Stoffraum 3 (in unserem Fall zunächst Luft) gemessenen Winkel gleich 2π zu setzen. Daß die Korrektur, die eigentlich anzubringen ist, in der Tat nur sehr wenig ausmacht, weil sich die Quecksilber-Wasser-Grenzfläche gegen die Quecksilber-Luft-Grenzfläche nur sehr wenig verbiegt, zeigten z. B. Frumkin und Mitarbeiter (16).

7. Die ersten Aussaugversuche lieferten gleich Mischformen der beiden Möglichkeiten von Fig. 3a und 3b. Entweder wurde die Tropfenrandlinie zunächst unter konstantem Winkel zusammengezogen, um dann plötzlich zu stocken, den Tropfen flach werden zu lassen, manchmal danach auch erneut, und zwar unkreisförmig einzureißen, abzubröckeln, oder die Tropfen wurden zuerst mit klebender Randlinie flach, bis diese plötzlich gleichmäßig riß und der restliche Tropfen unter einem kleinen Rückzugswinkel zusammengezogen wurde. Auch daß während des Schrumpfens der Basis gleichzeitig der Randwinkel abnimmt, sich der Basisdurchmesser also auch relativ zum Tropfenvolumen verändert (und zwar vergrößert!), läßt sich beobachten. Schließlich sei hervorgehoben, daß sich auch ausgesprochene „Wasserrestschichten", Grenzfälle nach Schema Fig. 3b mit „Tropfenvolumen Null", aber scharfer, kleben gebliebener Randlinie ausbilden können [in der Benennung Wo. Ostwalds (siehe Widmung) ausgesprochene „Difformationsmetastasen" des Wassers auf Quecksilber]. In Fig. 7 ist eine solche Schicht mit aufgenommen.

Als Ursache dieses unterschiedlichen Verhaltens wurden zunächst schlecht kontrollierbare Unterschiede der Aussauggeschwindigkeit, also ein rein kinetischer Effekt vermutet. Die Entdeckung der Haftspuren und an sie anschließende Untersuchungen lieferten jedoch das Ergebnis, daß das Kleben der Randlinie in erster Linie von der Haftdauer und bei gleicher Tropfenhaftdauer auch noch vom Alterungszustand der Quecksilberoberfläche abhängt, und ferner, daß ein bestimmtes Altersstadium der Quecksilber-Luft-Grenzfläche geradezu dadurch gekennzeichnet ist, daß frisch aufgesetzte Wassertropfen unter Bildung einer festen Grenzfläche (Schollenbildung) in der Randlinie fester werden, und daß schließlich die Tropfen, ob mit starkem oder schwachem Hystereseeffekt, sich wie solche auf einer Festoberfläche verhalten, weil die Quecksilberoberfläche in einen durch Luft- und Wasser-Einfluß begünstigten festen Aggregatzustand übergeht.

Zusammenfassend läßt sich bisher sagen: daß die Tropfen mit ihrer Unterlage alternd allmählich ankleben, während gleichzeitig die Quecksilberoberfläche auch unabhängig von der Anwesenheit der Tropfen, aber durch sie begünstigt, alternd fest wird, und daß sich auf älteren Oberflächen auch frische Tropfen bereits „älter" verhalten als auf frischen Oberflächen, jedoch „jünger" als ältere auf derselben Oberfläche.

Haftspuren, Haftkränze, Haftaltersstufung.

8. Wenn ein Wassertropfen auf einer Quecksilberoberfläche an Luft erst einige Zeit gesessen hat — je älter die Oberfläche an Luft, um so kürzer die notwendige Haftdauer — und er dann durch Aussaugen oder Verdunsten zum Verschwinden kam, läßt sich seine Spur beliebig oft sichtbar machen. In jedem Hauchniederschlag, der auf dem Quecksilber aus Atem[9]) oder

lichbar und für die Stoffkombinationen kennzeichnend mit. [Zu den sonstigen Ergebnissen der Mitarbeiter von Petersen (13) vgl. spätere Kritik bei Siedler und Wagner (15).]

[9]) Nach unmittelbaren Vergleichsbeobachtungen, die durch Haftspuren aus reinem Wasserdampf in der Vakuumapparatur ergänzt werden *(23)*, hat der Atemhauch vor reinem Wasserdampfhauch in Luft keine spezielle Wirkung. Der Einfachheit halber wurde er bei unseren Versuchen bisher bevorzugt verwendet. Der Vergleich mit Wasserdampfhauch ohne den CO_2-Gehalt des Atems ist notwendig, we i

reinem Wasserdampf neu erzeugt wird, ist sie unverlierbar festgehalten, solange die Quecksilberoberfläche nicht zerstört wird. Die ehemalige Randlinie markiert sich in eigentümlich scharfer Zeichnung als Grenze einer unterschiedlichen Tönung der durch die Hauchtröpfchenbesetzung grau mattierten Quecksilberoberfläche.

Besonders schön wirken die Spuren ehemaliger Tropfenhaftflächen, die man manchmal als „Haftkränze" um kleinere Resttropfen wie in Fig. 4 und 5 erhalten kann, welche die Basis-Kreisform beim Aussaugen bewahrten. Leichter als diese Haftkränze sind solche um unregelmäßig abgebröckelte Resttropfen zu erhalten, wobei meist einzelne Stücke der Tropfenrandlinie noch mit der Haftkranzgrenze zusammenfallen (Fig. 6). Unregelmäßig geformte Wasserreste, die nach vollständigem Zerbröckeln eines Tropfens beim Aussaugen liegen geblieben waren, geben wenigstens durch ihren „Haftkreis" im Hauchbild an, daß sie ehemals einem schön runden Tropfen angehörten (Fig. 8).

9. Wurde ein Tropfen absatzweise ausgesaugt, sei es auch nur mit einer Wartezeit weniger Minuten, so halten manche Quecksilberoberflächen auch hieran die „Erinnerung"[10]) bewahrt. Innerhalb der Gesamthaftspur und mit ebensolcher Zuverlässigkeit wie diese gibt sich dann die Randlinie des Absetzens beim Aussaugen als Grenze zweier verschiedener Tönungen in jedem neuen Hauchniederschlag zu erkennen, wenn sie nur einmal überhaupt zu beobachten war. Mit um so größerer Sicherheit ist auf die Beobachtung dieser „Haftaltersstufung" zu rechnen, je größer der Altersunterschied zwischen ursprünglichem und restlichen Tropfen wurde (vgl. Fig. 8)!

Hell-Dunkel-Umschlag und Haltbarkeit der Haftspur.

10. Der Hauch verdunstet im allgemeinen (in Zimmerluft und bei Zimmertemperatur) innerhalb einiger Minuten. Man kann diese Verdunstung verzögern durch Überdecken des Vorratsgefäßes für das Quecksilber. In Fig. 7 ist der Rand der gegen den Trog verschobenen Glasplatte zu sehen, deren Aufsetzen auf die geschliffenen Trogränder dazu diente, für die Aufnahme günstige Zwischenlagen des sich langsam, meist von einer Seite oder Ecke her verziehenden Hauches abzupassen[10a]). Auf diese Weise läßt sich auch ein „Hell-Dunkel-Umschlag" und das endgültige Verschwinden der Haftspur beim Verdunsten des Niederschlages mit dem Auge gut verfolgen.

Es wurde so gefunden, daß zuerst heller als ihre Umgebung erscheinende Spuren von Tropfen in dunklere Tönung umschlagen, und zwar in dem Zeitmaß, in dem der Hauch verdunstet. Dabei hebt sich in einem manchmal deutlich zu beobachtenden Zwischenstadium in eigentümlicher Deutlichkeit zuerst die ehemalige Randlinie als feiner dunkler Strich vor den ungefähr gleich hellen Flächen innerhalb und außerhalb hervor, bis die ganze Tropfenhaftfläche gleichmäßig dunkel gegen die Umgebung erscheint. Dieser Hell-Dunkel-Umschlag, der unmittelbar von der Hauchschichtdicke abzuhängen scheint (vgl. *28*), trat z. B. bei einer Beobachtung mit verzögerter Hauchverdunstung etwa nach 5 Minuten ein, wonach die dunkle Spur noch etwa 20 Min. lang zu erkennen, der Hauch auf der übrigen Oberfläche aber schließlich kaum noch wahrzunehmen war (vgl. Fig. 5).

11. Die Haltbarkeit der Haftspuren ist nicht nur unbegrenzt, sondern sie werden allmählich — zunächst nur bei geeigneter Blickrichtung und Beleuchtung — auch ohne Hauchniederschlag sichtbar, oft vor allem die ehemalige Randlinie zuerst. Dieser Prozeß vollzieht sich im Laufe von Tagen, wobei auch die haftspurfreie Oberfläche ihren Glanz verliert. Beide optischen Veränderungen hängen wohl mit der Verzähigung und Hautbildung der Quecksilberoberfläche an Luft, jedoch nach unseren Beobachtungen keineswegs eindeutig, zusammen. Auf sehr alten Oberflächen sind Haftspuren ohne Hauch auch von frischen Tropfen sichtbar.

Solange die Quecksilberoberfläche noch leichtflüssig ist, werden die Haftspuren durch Strömungen natürlich leicht verzerrt, bis sie in dem allgemeinen Strömungsbild[11]) verfließen.

Spreitungskranz, Rutsch- und Schwimmspuren im Hauchbild.

12. Eine besonders auffallende Erscheinung im Hauchbild ist der „Spreitungskranz" um Tropfen und seine Spur um Haftspuren von Tropfen, welche auf ältere Oberflächen aufgesetzt

nach Bosworth (17) auch CO_2, neben H_2O von Hg bevorzugt aus Luft adsorbiert wird, wobei gerade auch bei kleinem CO_2-Gehalt der Luft (mit trockener Luft gemessen) die Hg-Oberfläche ein Minimum ihrer Spezif. Grenzflächenarbeit mit CO_2-Luft-Gemischen besitzt.

[10]) Zum Begriff des „Erinnerungsvermögens der Materie" (dort allerdings nur auf feste Materie angewandt) siehe z. B. Hüttig und Kunda (18).

[10a]) Alle Bilder außer Fig. 8 sind aufgenommen, während die Verdunstungsgrenze des im Bilde hell erscheinenden Hauchniederschlages über die dunkel erscheinende unbedeckte Quecksilberoberfläche wandert.

[11]) Wirbel und Strömungen lassen sich im Hauchniederschlag sehr gut verfolgen, was wohl darauf beruht, daß sie nicht ausschließlich tangential verlaufen.

Fig. 4

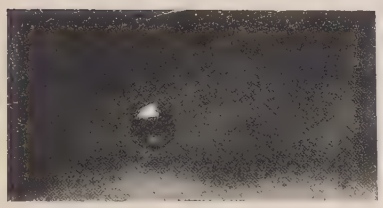


Fig. 5a

Fig. 5b

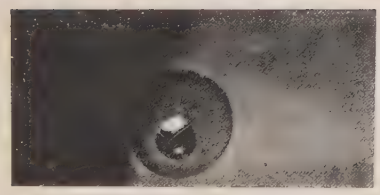


Fig. 5c

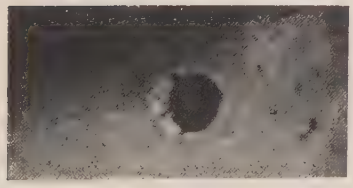


Fig. 6

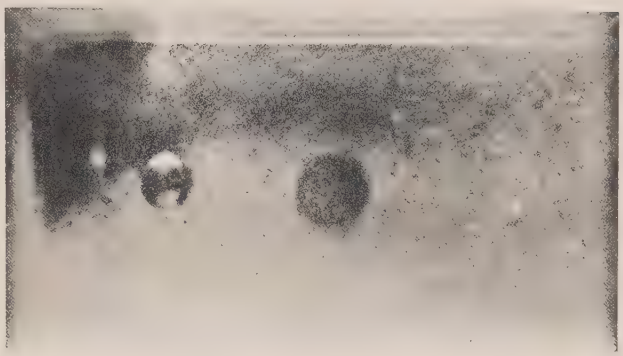


Fig. 7

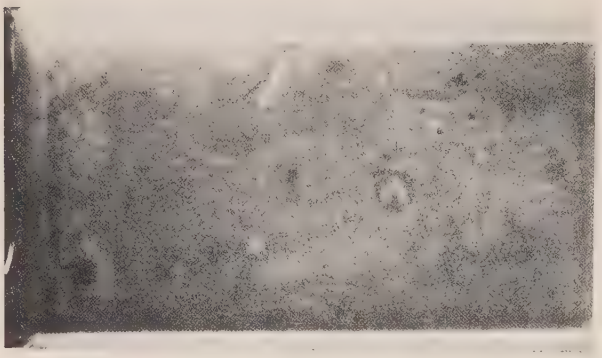


Fig. 8

Fig. 4. Haftkranz um halbausgesaugten H_2O-Tropfen auf Hg mit (Atem-)Hauchniederschlag nach Zusammenziehen der Randlinie unter Klebneigung (gleichzeitigem Verhalten nach Fig. 3a und 3b). — Vgl. zur Aufnahmetechnik Abschn. *10* mit Fußnote 10a.

Fig. 5. Resttropfen in Gesamthaftspur, ähnlich Fig. 4, jedoch Randlinie nicht konzentrisch zusammengezogen und nicht mehr streng kreisförmig (Übergang zum Beispiel in Fig. 7). a) und b) zwei hintereinander liegende Augenblicke, während die Grenze des verdunstenden Hauchniederschlags durch den Haftkreis wandert. c) wie a) und b) mit neuem Hauchniederschlag im Verschwinden (Verdunstungsgrenze wandert hier anders). Zu beachten: Bei b) dunkles Nachbild dort, wo heller Hauchniederschlag bereits verschwunden, bei c) dunkle Spur der ehemaligen Randlinie im verdunstenden Hauchniederschlag.

Fig. 6. Haftkranzstücke um sehr flach gesaugten Resttropfen nach Abbröckeln der Randlinie am Ort des Klebens (Verhalten nach Fig. 3a und 3b zeitlich nacheinander).

Fig. 7. Unrund zusammengezogener Resttropfen in Gesamthaftspur (ähnlich Fig. 5) und Wasserrestschicht mit Haftkranzandeutungen nach völligem Plattwerden des ausgesaugten Tropfens.

Fig. 8. Behauchte Hg-Oberfläche mit größeren und kleineren Wasserresten in Gesamthaftspuren, darunter Spur eines Zwillingstropfens (!). Zu beachten: „Haftaltersstufungen" um einzelne Wasserreste.

wurden. Die Bedingungen für sein Entstehen sind noch nicht geklärt. Da er zuerst nur beobachtet wurde, wenn ein Tropfen auf hauchbedeckte Oberfläche aufgesetzt wurde — man sieht ihn sich als schmalen dunklen Ring im grauen Hauch um den Tropfen innerhalb weniger Sekunden ausbreiten —, schien uns die Anwesenheit von Hauchniederschlag Vorbedingung für sein Entstehen. Wenn er gelegentlich auch auf nicht sichtbar behauchter Oberfläche beobachtet wurde, schließt das nicht aus, daß etwa ein unsichtbarer Niederschlag zugegen war[12]).

Daß ein gewisses Alter der Oberfläche erreicht sein muß, um überhaupt Spreitungskränze beobachten zu lassen, steht fest. Sie treten aber keineswegs immer auf, waren nicht einmal an (in kurzen Zeitabständen hintereinander) auf dieselbe Oberfläche aufgesetzten Tropfen regelmäßig beobachtbar. War jedoch im Augenblick des Aufsetzens die Ausbildung eines Spreitkranzes im Hauchniederschlag zu sehen, so ist auch in jedem neu niedergeschlagenen Hauch seine Spur ähnlich einer Haftspur als Ring um den Tropfen und auch um die Haftspur des Tropfens — abgesetzt gegen diese wie eine Haftaltersstufe *(9)* — wiederzufinden. Seine Spur macht dann die gleiche Wandlung der Tönung beim Hauchverdunsten mit wie eine „richtige Haftspur" *(10)*.

13. Nah verwandt mit den Haftspuren nach Aussaugen oder Verdunsten sind die „Rutschspuren", welche man von Wassertropfen erhält, wenn man sie durch Blasen oder Schleppen mittels Glasstab über fest gewordene Quecksilberoberflächen zum Rutschen bringt.

Sie sind ebenso wie die Haftspuren dauerhaft und durch neuen Hauchniederschlag neu sichtbar zu machen. Im Gegensatz zu ihnen sind die vergänglichen „Schwimmspuren", die man gelegentlich durch leichtes Anblasen von in leichtflüssiger Oberfläche schwimmenden Tropfen erhält, nur in dem Hauchniederschlag einmalig zu sehen, in dem sie entstanden, und zwar als feine dunkle Fäden, die der bewegte Tropfen in der Strömung hinter sich zurückläßt. Allerdings ist es denkbar, daß eine etwaige bleibende Schwimmspur durch die Strömung unvermeidlich zerstört wird. Denn auf noch gut flüssiger Oberfläche, auf der man in günstigen Fällen die Mitbewegung von Haftkränzen mit schwimmenden Tropfen beobachten kann, können diese Haftkränze auch durch die Strömung zerstört werden *(17)*.

Das Gemeinsame an Rutschspuren und Schwimmspuren ist, daß sie sich als dunkle Flächen im grauen Hauch ausbilden, womit ihre Erscheinung dem Spreitungskranz verwandt wird.

Auffüllen von Tropfen und Wasserrestschichten. Frische Tropfen auf Haftspuren.

14. Die Darstellung des Verhaltens der Randlinie beim Auffüllen von Tropfen haben wir absichtlich hinter die Beschreibung der Haftspuren zurückgestellt, obwohl sie eigentlich an die der Erscheinungen beim Aussaugen anzuschließen hätte.

Theoretisch sind je nach hysteretischem Verhalten der Randlinie Veränderungen der Tropfenform nach Fig. 3a und 3b in umgekehrter Reihenfolge wie beim Aussaugen zu erwarten. Bei unseren Versuchen ist andeutungsweise auch die Ausbildung von Vordrückwinkeln zu beobachten gewesen, wenn Tropfen absatzweise aufgesetzt wurden, doch war im allgemeinen der „Neuwinkel" *(1, 17)* bereits gleich dem Vordrückwinkel, und es gab, wenn überhaupt, Winkelzunahme nur mit gleichzeitigem Vorrücken und Ausdehnen der Randlinie, also in Mischform der Schemata Fig. 3a und 3b.

Charakteristischer sind für das ganze Erscheinungsgebiet dieser Wassertropfen an Luft auf Quecksilber jedoch die Beobachtungen beim Wiederauffüllen von Resttropfen und Wasserrestschichten. Im ersten Fall liegen nur von flach gesaugten Tropfen Beobachtungen vor, deren abgebröckelte Randlinie hin und wieder die Grenze des Haftkranzes zu berühren pflegt (Fig. 6), deren Randlinie sich also infolge starker Klebhemmung bereits der Form, nicht nur dem Durchmesser nach in Hystereselagen befindet. Füllt man diese Tropfen auf, so kriecht die Randlinie unter allmählicher Zunahme der Randwinkel[13]) unkreisförmig irgendwie weiter, bis sie überall die als Haftkranzgrenze erkennbare Stufe [vgl. *(17)*] der alten Haftfläche erreicht und in deren Kreisform auffällig „einschnappt". Von da an beharrt sie bei weiterem Auffüllen manchen Falles eine Weile (mit entsprechender Aufwölbung des Tropfens zu größerem Randwinkel), oder sie wird gleich in gewöhnlicher Art nach Fig. 3a als Kreis weiter ausgedehnt.

Auf eine für den Versuch genügend große Wasserrestschicht (mit 5 bis 10 mm Durchmesser) kann man bemerkenswerterweise einen kleinen

[12]) Es liegen neuerdings Beobachtungen vor, wonach im Verdunsten bereits unsichtbar gewordener Resthauch die vom ursprünglichen Gesamthauch hervorgerufene Verzähigung der Quecksilberoberfläche *(4)*, welche beim Verdunsten allmählich wieder aufgehoben wird, noch eine zeitlang abnehmen läßt, bis der ursprüngliche Aggregationszustand der Oberfläche wieder erreicht ist.

[13]) Bei unkreisförmigen Tropfenbasen muß, wie man sich aus dem Gesetz von der eindeutigen Gleichgewichtsform der Tropfenoberfläche (Anhang b) leicht klar macht, der Randwinkel sich längs der Randlinie stetig ändern [vgl. Zwillingstropfen *(20)*].

Tropfen kleineren Durchmessers mit endlich großem, wenn auch kleinem Randwinkel aufsetzen. Füllt man diesen vorsichtig auf (Vermeiden von Spritzern), so dehnt er zunächst seine Basis nur bis zur Randlinie der Schicht, und man kann so erreichen, daß diese sich rein nach dem Schema Fig. 3b zu einem großen Tropfen aufwölbt, dessen Vordrückwinkel, unter dem schließlich auch seine Basis gedehnt wird, etwa mit dem eines Tropfens auf haftspurfreier Stelle derselben Quecksilberoberfläche übereinstimmt.

15. Es lag nahe, auf tropfenfreien alten Haftspuren zu untersuchen, ob die Neuwinkel dort frisch aufgesetzter Tropfen kleiner sind als auf haftspurfreien Stellen derselben Quecksilberoberfläche, da die Sichtbarkeitsunterschiede des Hauchniederschlages auf Haftspur und Umgebung auf kleinerem Randwinkel der Hauchtröpfchen beruhen könnten. Die Schätzung, auf die wir uns vorerst beschränkten[14]), reichte nur zu der Feststellung, daß ein auffallender Unterschied dieser Winkel nicht vorliegt.

Zusammenhänge zwischen Haftspurerscheinung und Kleben.

16. Wenn auch nach allen unseren Beobachtungen zwischen der Bedingung für Auftreten einer Haftspur und für Kleben der Randlinie der als Vermutung naheliegende Zusammenhang auch beobachtungsmäßig gut begründet wurde, ist hierüber doch eine Vorbemerkung nötig.

Man hat für beide im jüngsten Haftstadium noch nicht zu erreichenden Beobachtungen als Ursachen irgendwelche molekularen Vorgänge anzunehmen, die, durch das Anhaften der Tropfen ausgelöst, zeitlich ablaufen. Jedoch erscheint die zum Kleben führende Zustandsänderung durch das Kleben selbst gekennzeichnet, die zur Erscheinung der Haftspur führende Zustandsänderung kann dagegen bereits vor Sichtbarwerden im Hauchniederschlag begonnen haben. Andererseits sind kleine Randwinkeländerungen bzw. schwaches Kleben beim Aussaugen nicht immer deutlich erkennbar. Auch unter Zuhilfenahme anderer Verfahren (*4*, Verwachsungsprobe sich berührender Randlinien, Randlinienprüfung durch Anblasen sowie durch Bearbeitung mit Paraffin- und Glasstab) sind jedenfalls die Anfänge dieses Zustandes einer Klebhemmung nicht deutlich bestimmbar, wogegen die Anfänge der Sichtbarkeit der Haftspur im Hauchbild sehr markant sind.

Es erscheint also vorläufig nicht entscheidbar, ob Haftspur und Kleben nur unsichtbare bzw. schwer meßbare Anfangsintensitäten besitzen, oder ob ihre Intensitäten einige Zeit lang nach Haftbeginn „Null" sind und erst zu einem gewissen Zeitpunkt größer als Null werden. Es gibt ja immerhin auch molekulare Umsetzungen, die eine Zeitlang ohne irgendwelche Intensität eines bestimmten Symptoms verlaufen, nach dieser Zeit aber dieses Symptom plötzlich nachweisbar werden lassen.

Daß im übrigen die beiden Erscheinungen zugrundeliegenden Vorgänge auch weiterhin ablaufen, nachdem die Symptome zuerst erkennbar wurden, zeigt nicht nur die Zunahme der Klebhemmung, die Abnahme des Rückzugswinkels mit zunehmender Haftdauer, sondern auch die Sichtbarkeit der Altersstufung in der Haftspur.

Jedenfalls konnten wir unseren zahlreichen Versuchen bisher entnehmen, daß Haftspuren auftraten, wenn Kleben beobachtet wurde, und daß dann, wenn Haftspuren wirklich fehlten, ein etwaiges Kleben zum mindesten so unauffällig schwach war, daß es nur bei sehr genauer Winkelmessung nachzuweisen gewesen wäre.

Hiernach sind Haftspuren nur von solcher Haftfläche zu erhalten, deren ehemalige Randlinie geklebt hatte und an der infolgedessen beim Aussaugen des Tropfens der Rückzugswinkel eingestellt worden war. Man kann eine Haftfläche als konzentrische Folge ehemaliger Randlinien ansehen (Fußnote 5) und daher auch formulieren, daß allen bisherigen Beobachtungen nach

> die (im Hauchbild zu gewinnende) Sichtbarkeit einer Haftspur davon abhängt, daß das haftende Wasser unter Einstellung eines Rückzugswinkels, d. h. mit einer zum Kleben neigenden Randlinie, enthaftet wurde.

Kleben und Auftreten von Haftkränzen und Haftaltersstufung.

17. Für die in *(16)* formulierte Auffassung des Zusammenhanges von Haftspur und Hysterese geben gewisse Bedingungen für das Auftreten von Haftkränzen bemerkenswerte Hinweise. Es war vornehmlich die Frage nach den Bedingungen dafür, daß diese Erscheinung und ähnlich auch die Haftaltersstufung im Hauchbild manchmal sichtbar wurde, manchmal ausblieb, die uns zu dieser scharfen Formulierung des von Anfang an aus den Beobachtungen postulierten Zusammenhanges führte.

Man erhält nämlich die schönen Haftkränze mit kreisförmigen Resttropfen (Fig. 4) nicht

[14]) Wir schätzten die Neuwinkel unserer Tropfen im Maximalfall auf 60 bis 80 Neugrad (60 bis 80g). Doch wurden auch kleinere Winkel minimal von 30 bis 50g beobachtet, ohne daß sonst Anzeichen für Hysterese der Randlinie vorhanden waren [an kondensierten Tropfen z. B. vgl. *(22)*]. Wo Vordrückwinkel anscheinend größer als Neuwinkel waren, überschritten sie den Maximalwert von 80g sicher nicht. Rückzugswinkel frischer Tropfen auf frischer Unterlage waren sicher nicht kleiner als 30g. Alle Winkel in Anwesenheit von Luft zu verstehen. Neuwinkel in Wasserdampf-Vakuum waren kaum andere, zum Rückzugswinkel Null in diesem Fall s. u. *(23)*.

Auf genauere Winkelmessung wurde im übrigen noch kein Wert gelegt. Es müßte nämlich der Wasserwinkel nach den Neumann-Youngschen Beziehungen (*1*, Anhang a) mit den Durchschnittsmeßdaten der Spezif. Grenzflächenarbeiten (auch bei Berücksichtigung unserer Messung, Fußnote 7), „eigentlich" Null (!) sein, wobei jedoch die Spezif. Oberflächenarbeit des Hg in wasserhaltiger Luft als nicht konstanter und sehr unsicherer Meßwert anzusprechen ist. [Vergleiche Messungen von H. Brown und Angaben von Burdon in ihren Veröffentlichungen (10) und (11).]

allzu leicht, und als Begleiterscheinung wurde dabei erkannt, daß, wenn sie auftreten, der ursprüngliche Tropfen seine Randlinie nicht ohne Hysterese zusammengezogen hatte, sondern unter gleichzeitiger oder nach erfolgter Einstellung eines Rückzugswinkels, also nach anfänglichem Kleben. Blieb der Haftkranz aus, blieb auch die volle Haftspur ganz ausgesaugter Nachbartropfen weg, so war auch von Kleben dieser und jener Tropfen nichts zu spüren gewesen.

Die neuere Beobachtung, daß in sehr flüssigem Quecksilber der Haftkranz durch die beim Aussaugen des Tropfens etwa hervorgerufene seitliche Bewegung und Strömung auch zerbröckelt (vgl. *13, 31*) werden kann, die wir in einem Versuch gerade dadurch gewannen, daß wir nach einem mit deutlicher Rückzugswinkeleinstellung erfolgten Aussaugen zunächst vergeblich nach dem Haftkranz suchten, ist kaum geeignet, diesen Befund als allgemeinen zu beeinträchtigen, da je leichter der Haftkranz auf flüssiger Quecksilberoberfläche zerstörbar ist, um so schwächer auch erst die Klebhemmung zu vermuten ist.

Die Empfindung, die wir aus den ersten Beobachtungen gewannen, daß das nicht leicht zu erzielende Auftreten von Haftkränzen nach Fig. 4 auf leicht flüssiger Quecksilberoberfläche von einem „kinetischen Effekt" herrühre, findet durch diese leichte Zerstörbarkeit solcher Haftkränze ihre Erklärung.

18. Ebenso deutet sich hiermit vielleicht, daß allgemein die Haftkränze um flache Tropfen mit abgebröckelten Randlinien nach Fig. 6 leichter als solche um kreisförmige Resttropfen nach Fig. 4 gewonnen werden, da weniger leicht zerstörbare Haftkränze sich nur auf zähflüssig bis fest gewordener Quecksilberoberfläche ausbilden können. Auf diesen aber geben alte Tropfen Wasserrestschichten (vgl. Fig. 7), und neigen frischere weniger stark zum Kleben, und es kommt aus noch unbekannten Gründen oft zu einem zeitlichen Nacheinander im Mischverhalten der Randlinien nach Fig. 3a und 3b.

So entstehen Haftkränze nach Fig. 6 häufig derart, daß die Randlinie zuerst ohne Hysterese zusammengezogen wurde, dann (oft nur flüchtig und dem beobachtenden Auge gerade erkenntlich) stockte und nach Flachwerden des Tropfens bis zu sehr kleinem Rückzugswinkel abbröckelte. In solchem Fall erscheint in Übereinstimmung mit unserer Formulierung in *(16)* nachher nicht die volle ehemalige Haftfläche, sondern nur die von der ehemaligen, unzerbrochenen Randlinie, die in Hystereselagen liegen blieb, umgrenzt gewesene Kreisfläche.

19. Eine Beobachtung — die besonders deswegen beachtlich ist, weil sie zeigt, daß Schollenbildung in zähflüssiger Quecksilberoberfläche unterhalb eines frisch aufgesetzten Tropfens nicht notwendig mit starkem Kleben zusammenhängt — sei hier vermerkt, weil auch auf sie jene Formulierung in *(16)* zutrifft. Sie wurde in einem künstlich zähflüssig gemachten Teilgebiet sonst mit fester Haut überzogener Oberfläche angestellt, in dem man die von Wassertropfen gebildeten Haftschollen durch Umfahren der festen Ränder mit den auf ihren Schollen sitzenden Tropfen auch ohne Hauch gut nachweisen kann.

Der Tropfen zog beim Aussaugen in frischem Stadium anfänglich seine Randlinie, ohne einen Haftkranz zu hinterlassen, zusammen und bildete erst nach Fortsetzung des kurz unterbrochenen Aussaugens unter deutlich sichtbarem Flachwerden einen Rückzugswinkel aus, unter dem er die Randlinie dann weiter zusammenzog. Er hatte danach im Hauchbild nur von der zuletzt unter Rückzugswinkel verlassenen Haftfläche eine gute Spur hinterlassen. Auch nach dem Flachwerden war das Aussaugen noch absatzweise erfolgt. Dieses zweite Absetzen gab sich innerhalb dieser Teilspur in ausgeprägter Haftaltersstufung kund.

20. Daß sich unkreisförmige Tropfenbasen, die mit echten Flüssigkeiten immer Hysteresebasisflächen sind (Anhang b, Fußnote 21 und *36*) immer in Haftspuren erhalten müssen, folgt gleichfalls aus unserer Formulierung in *(16)* bzw. bestätigt sie. Die Spur eines lemniskatenförmigen Zwillingstropfens zeigt Fig. 8[15]).

21. Das Auftreten von Haftaltersstufung ist nicht regelmäßig zu beobachten. Sie tritt unter Umständen zu späterer Gesamthaftzeit auf als die Haftspur selbst. Sie scheint auch keinen einfachen gesetzmäßigen Zusammenhang mit den Haftaltersunterschieden zu zeigen, die in ihr zum Ausdruck kommen. Wir möchten deshalb diese Bezeichnung als „Alters"-Stufung auch nicht zu wörtlich verstanden und mit der Erscheinung z. B. der „Jahresringe" von Bäumen nicht verglichen wissen. Denn es scheint sich nicht einfach um Zeitunterschiede in einem stetigen Ablauf des der Haftspur und dem Kleben zugrunde liegenden Vorganges zu handeln, sondern eher um Unstetigkeiten in diesem Ablauf, die womöglich durch die Versuchsbedingungen selbst hineingetragen werden.

Jedenfalls aber ist in den abgestuften Haftbezirken dieser Vorgang bis zu verschiedenen Stadien vorgeschritten und kündigt die Abstufung verschiedene Benetzungsfähigkeit durch Hauch an, die wir wohl nach unserer Formulierung in *(16)* mit verschiedenen Rückzugswinkeln des Wassers in Verbindung bringen dürfen, unter denen von diesen Stufenbezirken das Wasser enthaftet wurde. So läßt sich ergänzend zu der in *(16)* gewonnenen Formulierung sagen, daß

> das Aussehen einer Haftspur von der Größe des Rückzugswinkels abhängt, unter dem das haftende Wasser enthaftet wurde[16]).

---

[15]) Solche Tropfenformen dienen der „Verwachsungsprobe" der Randlinien und sind wegen der Abfolge der Skala des Randwinkelspielraumes, die sich längs ihrer Randlinie finden muß, bemerkenswert (vgl. Fußnoten 13 und 24).

[16]) Zur weiteren Prüfung dieser allgemein formulierten Zusammenhänge von Hysterese und Haftspur bei dem Stofftrio Luft-Wasser-Quecksilber dürften u. a. vor allem Versuche mit frischen Tropfen auf festgewordenen Oberflächen dienlich sein, die neben stabilem Kleben („echter" Hysterese) auch (mechanisch) instabiles Kleben (elastische Nachwirkung) ihrer Randlinien und andererseits gute Rutsch- und Haftspuren zeigen ließen.

Haftspuren und Hysterese von kondensierten Tropfen, und in Wasserdampf-Vakuum.

22. Nur anmerkungsweise sei hier anschließend berichtet, daß eine Versuchsanordnung für Aufkondensieren von Tropfen, an Stelle des sonst von uns angewandten Aufsetzens mit der Pipette, vornehmlich zur Prüfung, ob auch solche unmittelbar aus dem Dampfzustand gebildete Tropfen Haftspuren geben, erprobt wurde. In der Tat sind auch von solchen Tropfen Haftspuren zu erhalten, und sie zeigen Hysterese.

Die Versuchsanordnung war, nach einfachen Vorversuchen an Luft, vor allem auch für Aufkondensieren von Tropfen im Wasserdampf-Vakuum eingerichtet, um etwa auch von solchen Tropfen Haftspuren zu erhalten, was auch grundsätzlich nachzuweisen ist. Aus experimentellen Schwierigkeiten (die Tropfen kondensierten bei der benutzten Vorrichtung eines an einem Lämpchen über dem Quecksilber hängenden Tropfens um so schlechter, je mehr die Luft verdünnt wurde, was mit der Erwärmung des Quecksilbers durch die Lampenstrahlung zusammenhing) war die Erscheinung jedoch schlecht reproduzierbar. Außerdem fehlte hierbei die Möglichkeit, die Haftspuren unmittelbar im Vakuum (ohne Einlassen von Luft zum Zweck des Aussaugens der Tropfen) hervorzurufen, und ferner war die Quecksilberoberfläche teils vorher an Luft gewesen, teils nur durch automatischen Überlauf bei Druckverminderung aus einem luftalten Volumen gebildet.

23. In anderer Versuchsanordnung mit frisch aus dem Dampf gebildeten noch luftfreien Quecksilberoberflächen und im Wasserdampf-Vakuum auf sie aufgespritzten Tropfen, die durch scharfes Pumpen im Vakuum rasch verdampft wurden, gelang es durch den Hauchniederschlag, der sich danach infolge der Verdampfungskälte automatisch auf dem Quecksilber bildete, wenn die Pumpe abgeschaltet wurde, Haftspuren sehr gut sichtbar zu machen. In Übereinstimmung mit unserer Formulierung für die Bedingung des Sichtbarwerdens von Haftspuren im Hauch *(16)* waren diese haftspurgebenden frischen Tropfen beim Verdampfen zu Wasserrestschichten platt geworden.

Dieses Verdampfen im Vakuum scheint in völligem Gegensatz zu dem Aussaugen frischer Tropfen auf frischer Quecksilberoberfläche an Luft zu stehen, wofür jedoch noch ein unmittelbarer Vergleich fehlt. In Luft ist so rasches Verdunsten nicht möglich, ohne daß zugleich die Hautbildung auf dem Quecksilber und Festwachsen der Tropfen auf ihr beschleunigt wird. Von dieser Haut war im Wasserdampfvakuum (innerhalb einiger Stunden) nichts zu beobachten. Ein Aussaugversuch im Vakuum steht noch aus.

Diskussion stofflicher Ursachen der Haftspuren.

24. Mit der Klarstellung des Zusammenhanges von Hysterese und Haftspur, an dessen wesentlichem Bild (am vorliegenden Stofftrio Quecksilber-Wasser-Luft) nicht mehr viel zu berichtigen sein dürfte, ist über die stofflichen Ursachen beider Erscheinungen noch nichts bekannt, aber es können mit ihrer Hilfe Einsichten, die über die eine Erscheinung gewonnen werden, auch der anderen zugute kommen[17]).

Zur Frage der stofflichen Natur der Haftspuren soll hier nur in einigen kurzen Bemerkungen und Hinweisen Stellung genommen werden, die das bisherige Versuchsmaterial erlaubt und nahelegt.

25. Normale, irgendwie haftengebliebene Spuren von Wasser oder Wasserdampf erscheinen als Ursachen ausgeschlossen, da die Haftspuren vorübergehend Temperaturen (bis etwa 30° C) überstehen, bei denen die Quecksilberoberfläche Hauchniederschlag nicht nur raschest verdunsten läßt, sondern auch bei sehr kräftigem Behauchen nicht einmal kurzzeitig annimmt. Auch daß die sonst sehr anomalen, dünnen Wasserrestschichten (Fig. 7) verhältnismäßig rasch verdunsten und keine auffallend andere Haftspur hinterlassen als ein gewöhnlicher älterer Tropfen, spricht gegen eine „rein wässerige Natur" der Haftspuren.

26. Rückstände gelöster Bestandteile aus dem Wasser erscheinen weitgehend ausgeschlossen, da auch kondensierte Tropfen gute Haftspuren geben[18]).

Versuche mit einige Minuten währender Überschichtung einer haftspurbesetzten, etwa eine Stunde alten Quecksilberoberfläche, auf der die ausgesaugten Tropfen noch gut geschwommen waren, zeigten mit Wasser nach Absaugen des Wassers keine Veränderung der Haftspuren. Beim Absaugen der Wasserüberschichtung riß die letzte Wasserschicht in einem Fall auseinander, wobei bezeichnenderweise auf einer alten Tropfenhaftspur etwa im Umfang der ehemaligen Randlinie, aber im ganzen innerhalb dieser ein flacher Tropfen mit abgebröckelter Randlinie liegen blieb[18a]).

[17]) In dieser Hinsicht scheint vorerst sehr beachtlich, daß auch bei dem gegensätzlichen Verhalten von frischen Tropfen beim raschen Verdunsten in Luft und raschem Verdampfen im Wasserdampf-Vakuum der Zusammenhang von Hysterese und Haftspur gewahrt ist *(23)*.

[18]) Die Versuche mit diesen *(22)* gelten für uns jedoch noch nicht als abgeschlossen.

[18a]) Auch diese Versuche bedürfen sorgfältigerer Wiederholung. Neuerdings machte das Überschichten mit Wasser Schwierigkeiten, indem die vorrückende Wasserlinie die Quecksilberoberfläche in Bewegung setzte und die Haftspuren anfangs vor sich her schob und dann sie zerstörend plötzlich in sich aufsaugte. Jedoch waren Reinheit bzw. Aggregatzustand der Quecksilberoberfläche bei diesen Versuchen nicht genau definiert.

Im mikroskopischen Bild geben die Spuren keinerlei Anhaltspunkte für kristalline Natur, was auch durch Vergleichsbeobachtungen mit Rückständen von Salz- und Zuckerlösungen sichergestellt wurde, deren Konzentration in Größenordnungen von gesättigter Lösung bis zu Verdünnungen von 10^{-4} Mol/Liter variiert wurde. Da jedoch auch die Haftspuren der verdünntesten Lösungen kaum mehr Kristalle von sichtbarer Größenordnung hinterlassen, sind diese Beobachtungen wenig schlüssig (vgl dazu *27*).

Als sehr kennzeichnend für Spuren hygroskopischer oder wasserlöslicher Stoffe wie feiner Staubfäden (wohl von Textilstoffen) oder Kriställchen erweist sich, wie sie den Hauchniederschlag um sich in größeren Tröpfchen verdichten. Man sieht an den Stellen solcher Kondensationskeime, namentlich wenn sie nicht zu dicht sitzen, unter dem Mikroskop diese Tröpfchen deutlich aufquellen, wenn die Quecksilberoberfläche behaucht wird, und beobachtet beim Verdunsten des Hauches, wie diese Stellen langsamer wieder eintrocknen als ihre Umgebung. Handelt es sich um örtlich dichter gehäufte Kriställchen, so baut sich um sie ein gemeinsames Tröpfchen. Bei dessen Wachsen und Schwinden werden die Kriställchen, die sich in ihm nicht auflösen, umhergeschwemmt, so daß nach dem Wiedereintrocknen der kristallbesetzten Stelle ihr Bild im allgemeinen verändert ist.

Diskussion des Erscheinungsbildes der Haftspuren.

27. Vom mikroskopischen Hauchbild von Haftspuren reinen Wassers unterscheidet sich dasjenige äußerst verdünnter Kristallösungen nur durch häufigeres Auftreten einzelner verstreuter Kondensationszentren um feste Keime. Im übrigen sind mit noch (ohne Ölimmersion) anwendbaren Objektiven außerhalb dieser Zentren um feste Verunreinigungen, die sich auch außerhalb der Haftflecken finden lassen, einzelne Tröpfchen des Hauchniederschlages nicht zu unterscheiden, weder auf Haftspuren noch auf haftspurfreier und sonst sauberer Quecksilberoberfläche.

Wodurch eigentlich der optisch verschiedene Eindruck, auch der von Haftaltersstufungen, hervorgerufen ist, läßt sich unter dem Mikroskop nicht besser erkennen als mit unbewaffnetem Auge.

Ob die diesem verschiedenen Eindruck sicher zugrundeliegende verschiedene „Benetzungsfähigkeit" etwa verschiedenen Randwinkel oder verschiedene Besetzungsdichte der Hauchtröpfchen bedeutet, bleibt also unklar. Nach dem Versuch mit frischen Tropfen auf Haftspur *(15)* scheint ein großer Unterschied der Neuwinkel der submikroskopischen Hauchtröpfchen unwahrscheinlich. Doch würden vielleicht schon einzelne kleine Stellen besonders großer Benetzungsfähigkeit ausreichen, auf denen diese Tröpfchen kleinere Neuwinkel ausbilden, um die Lichtreflexion zu beeinflussen, während sie den mittleren Neuwinkel für größere Tropfen nicht viel verändern lassen.

28. Zu beachten bleibt für diese Deutungsversuche der optischen Eindrücke der Hell-Dunkel-Umschlag beim Verdunsten des Hauches *(10)* (Fig. 5). Die Reihenfolge des Dunkelwerdens (Randlinienspur-Haftflächenspur-Umgebung) hierbei etwa so zu erklären, daß der Hauch in dieser Reihenfolge rascher verdunstet, erscheint unbefriedigend, da, wenn man überhaupt einen solchen Unterschied der Verdunstungsgeschwindigkeit annehmen will, die umgekehrte Reihenfolge plausibler wäre.

Aus dem Bild der sich dunkel von der Umgebung abhebenden Wasserrestschichten von total platt gesaugten Tropfen *(7)* (Fig. 7), ferner aus dem dunklen Eindruck, den Schwimmspuren, Rutschspuren *(13)* und Spreitungskranz *(12)* bei ihrer Entstehung im Hauch hervorrufen, was sicherlich durch ein Verschmelzen der Hauchtröpfchen zu homogenen dünnen Wasserschichten zu erklären ist, stellt sich der Verfasser jenen Hell-Dunkel-Umschlag vorläufig so vor, daß am Ort der Randlinie und der Haftspur rascher als im ganzen der Hauch verdunstet, ein Verschmelzen der dort ohnehin mit kleinerem Randwinkel sitzenden Hauchtröpfchen stattfindet, und daß andererseits beim Verdunsten die Hauchtröpfchen von gut benetzten Einzelstellen nur unter besonders kleinem Rückzugswinkel verdunsten. Daß sie einfach zu einzelnen submikroskopischen Wasserrestschichten platt werden, ist auch diskutierbar. Doch treten Gebilde, die wir unter diesem Namen kennzeichneten, makroskopisch nur in besonders gelagerten Fällen auf, während die Veränderung der Tönungen des Hauchbildes als allgemeine Erscheinung gelten kann.

29. In diesem Zusammenhang kann man die Frage aufwerfen, warum vom Hauchniederschlag selbst keine Haftspur zurückbleibt. Wir konnten hiervon nie etwas beobachten, selbst in einem Fall, wo sich ein Niederschlag auf einem begrenzten Fleck (in zugedecktem Gefäß, aus nicht erkennbarem Grunde) auffallend lange gehalten hatte, innerhalb frisch hervorgerufenen Niederschlages sich deutlich noch hervorhob und in der danach offen gelassenen Schale auffallend langsamer verdunstete als der frische Niederschlag. In hiernach erneuertem allgemeinem Niederschlag war jener Fleck wieder unsichtbar.

30. Zur Frage des Spreitungskranzes ist durch Vergleich mit Schwimm- und Rutschspur *(13)* seine Erklärung als Verschmelzen von Hauchtröpfchen bereits angedeutet worden. Warum er sich nur manchmal (sichtbar) ausbildet und wodurch seine scharfe Grenze mit — unabhängig von Tropfenbasisdurchmessern in der Größenordnung bis zu 6 mm — schwankender

Entfernung (maximal 3 bis 4 mm) von der Tropfenrandlinie bedingt ist, wissen wir nicht.

Es ist vielleicht nicht notwendig anzunehmen, daß wirklich ein Teil des Tropfenwassers spreitet, möglicherweise wird ein Verschmelzen der Hauchtröpfchen zu dünner Wasserschicht in der Umgebung des Tropfens von diesem nur angeregt. Die bleibende Spur dieses Vorganges in späteren Hauchbildern ist auffallend[19]).

Haftspuren und Bildung der festen Oberflächenhaut.

31. In etwas älterer, aber noch leicht flüssiger Quecksilberoberfläche äußerte die Haftspur, wie wir insbesondere von dem zerbrechbaren Haftkranz feststellen konnten *(13, 17)*, sich als Anfang zarter Schollenbildung. Die hauchbedeckte Quecksilberoberfläche erscheint in der Haftspur wie in einem lose zusammengebackenen Netz verfestigt. In vollem Umfang der sichtbaren ehemaligen Haftfläche oder zerstört, also als Kreisscheiben oder als beliebig, aber meist eckig geformte Bruchstücke ließen sich in diesem neueren Versuch[19a]) die Haftspuren als zerbrechliche kompakte Gebilde innerhalb des Strömungsbildes der Quecksilberoberfläche schwimmend verfolgen.

Es läge auch ohne diese noch näheres Studium verdienende Beobachtung nahe, die allgemein gefundene Verzähigung der Quecksilberoberfläche durch Hauchniederschlag in Luft und schließlich die Schollenbildung in der Haftfläche von frischen Wassertropfen *(4)* mit der stofflichen Natur der Haftspuren in unmittelbaren Zusammenhang zu bringen, wenn dem nicht bereits die Beobachtung von Haftspuren und Hysterese in Wasserdampf-Vakuum *(23)* entgegen stünde. Hierbei waren beide Erscheinungen mit großer Intensität auf leicht flüssiger Quecksilberoberfläche aufgetreten, während sie an Luft nur auf alternden, zähen oder festen Oberflächen zu beobachten sind. Umgekehrt wissen wir auch aus anderen Beobachtungen, daß frische Tropfen auf der von ihnen selbst hervorgerufenen Scholle weder Hysterese noch Haftspur unbedingt zeigen müssen *(19)*.

Für die Bildung der Oberflächenhaut ist im übrigen nach unseren sonstigen Versuchen die Anwesenheit flüssigen Wassers nur fördernd, nicht notwendig.

Die Haftspuren sind, so läßt sich zusammenfassend feststellen, wohl nicht einfach als Symptome von Reaktionsprodukten der sich sowieso an feuchter Luft vollziehenden und zur Hautbildung führenden Oberflächenreaktion aufzufassen. Wären sie das, wären sie damit einfach Ausdruck einer Beschleunigung dieser Reaktion am Haftort von Wasser, so müßten sie mit dem Fortschritt dieser Reaktion auf der übrigen Oberfläche allmählich wieder in dieser untergehen, wofür (bis zur Bildung bereits sehr starker Haut beobachtet) keine Anzeichen zu spüren waren.

32. Während wir über die stoffliche Natur der Haftspuren, die — einschließlich gewisser Einzelheiten (z. B. Altersstufung) und gleichfalls gekoppelt mit Hystereseerscheinungen — auf festem Platin, Nickel und Messing ebenso gut zu beobachten sind, wie auf Quecksilberoberflächen in flüssigem, zähflüssigem und festem Zustand, vor weiteren Versuchen auf festen Metallen und im Vakuum noch keine nähere Vorstellungen diskutieren möchten, liegt es für die Wandlung des Aggregatzustandes der Quecksilberoberfläche nahe, an die Bildung einer Oxyd- oder Oxydhydrat-Haut zu denken. Schüttelversuche von Quecksilber und Wasser, deren Wiederholung unter bestimmten Bedingungen noch aussteht, lassen es möglich erscheinen, daß das Reaktionsprodukt auch unabhängig von der Grenzfläche in kompaktem Zustand gewinnbar ist.

Aus der Literatur bekannte Mitteilungen über die Hautbildung auf der Quecksilberoberfläche, welche bei Burdon (10) und bei H. Brown (11), der auch einen kombinierten Einfluß von Luft und Wasserdampf auf die Spezif. Oberflächenarbeit von Quecksilber gemessen hat, zitiert sind, harren in Hinsicht auf unsere Versuchsergebnisse noch ihrer kritischen Durchsicht.

Anhang.

a) Zur Frage des „stabilsten" Randwinkels („Sollwinkels").

33. In der in *(3)* formulierten Vorstellung über das Zustandekommen mechanisch stabiler

[19]) Die in Fußnote 7 erwähnten Spreitversuche von Burdon (10), bei denen allerdings die Tropfen im ganzen spreiteten, ergaben bei sauren Lösungen eine scharfe Grenze des schnellen Spreitens (nicht des Spreitens überhaupt), als deren Bedingung Burdon eine bestimmte Besetzungsdichte mit Säureanionen ermitteln konnte.

Burdon behauptet in seinem Buch (10), ohne das durch Versuchs- oder Literaturangaben zu belegen, an anderer Stelle (S. 34), daß das Spreiten von Wassertropfen auf Quecksilber in Anwesenheit von gesättigtem Wasserdampf „gestoppt" würde. Es ist gerade bei Anwesenheit von Hauchniederschlag in der Tropfenumgebung mit dieser Bedingung für „Stoppen des Spreitens" zu rechnen.

Nimmt man andererseits an, daß unsere Wassertropfen immer leicht alkalisch waren und deshalb nicht spreiteten (Fußnote 7), so wäre noch zu erwägen, ob vielleicht der Hauchniederschlag, eine Erhöhung der Säurestufe des Tropfenwassers an der Randlinie verursachend, dieses zum Spreiten veranlaßt.

[19a]) Die mikroskopische erneute Prüfung insbesondere derartiger Fälle von Haftspuren steht noch aus.

„energetischer Zwischenzustände" der Randlinienlagen war offen gelassen, ob ein „Tief Freier Energie" zwischen den Grenzlagen mit den Grenzwinkeln des Ruhewinkel-Spielraumes vorhanden sei oder nicht.

Im ersten Fall gäbe es einen statischen Soll-Winkel, die übrigen Winkel wären demgegenüber nur gehemmt stabil, metastabil. Denn es wäre Zufuhr äußerer Arbeit (Freier Energie) notwendig, um diese übrigen Winkel einzustellen, wobei diese äußere Arbeit, wenn es zum Wandern der Randlinie über ihre Unterlage kommt, wieder zurückerhalten werden kann, sie aber, wenn es beim Kleben der Randlinie bleibt, als mechanische Arbeit nicht mehr rückgewinnbar ist — das wäre sonst der „elastische" Fall der Speicherung äußerer Arbeit[19b]), — sondern als „Chemische Aktivierung" derart gespeichert wird, daß durch lokale Häufung Freier Energie und Zunahme der spezifischen Freien Grenzflächenenergie das Youngsche Gleichgewicht den Deformationswinkel innerhalb der möglichen Grenzen einstellen läßt.

In diesem Fall würde bei häufiger Betätigung des Randwinkel-Bewegungsspiels allmählich eine „Ermüdung" der Bausteinbindungen im „Scharnier" zu erwarten sein und sich infolge dauernder Zufuhr äußerer Arbeit hierbei die Benetzungsfähigkeit der Flüssigkeitsunterlage am Ort der Randlinie vermutlich so verbessern müssen, daß das Bewegungspiel aufhört, weil der Rückzugswinkel Null wird.

Dafür, daß mit zunehmender Haftdauer einer Flüssigkeit der Rückzugswinkel Null wird, ob mit oder ohne Betätigung der „Scharnierbewegung", gibt es in der Tat verschiedene Beobachtungen (siehe z. B. *I. 19*; sogar mit Wasser auf Paraffin berichtet N. Fuchs (5) aus sorgfältigen mikroskopischen Beobachtungen von über Paraffin geschleppten Tropfen ähnliches).

Im anderen Fall wären die Hystereselagen der Randlinie mechanisch in indifferentem Gleichgewicht. Wenn durch Änderung der gegenseitigen Lage von Flüssigkeit und Unterlagefläche die (relativ zur Flüssigkeit betrachtete) Hystereselage geändert wird, fänden nur Verschiebungen der Freien Grenzflächenenergie am Ort der Randlinie derart statt, daß die lokalen spezifischen Freien Grenzflächenenergien der drei Grenzflächen nach der Youngschen Beziehung den zugehörigen neuen Deformationswinkel einstellen.

Wird z. B. in der Youngschen Gleichung *(I, 2, 3)*

$$\cos \vartheta_2 = \frac{\gamma_{13} - \gamma_{12}}{\gamma_{23}}$$

von den im Zähler stehenden Werten γ_{13} und γ_{12} der Spezif. Grenzflächenarbeit der fest-gasförmigen (γ_{13}) und der fest-flüssigen (γ_{12}) Grenzfläche durch solche Verschiebung der eine auf Kosten des anderen um einen bestimmten Betrag erhöht, so resultiert daraus eine Änderung der Spezif. Umtaucharbeit $\gamma_{23} \cos \vartheta_2$ *(I, 3)* vom doppelten Betrag.

Weil in diesem Fall mit der Umgebung keine Arbeit (Freie Energie) ausgetauscht würde, wäre die Deformation des Randwinkels innerhalb der Spielraumgrenzen makroskopisch mechanisch indifferent. Das besagte aber nicht, daß auch „molekularmechanisch" oder „chemisch" alle Verteilungen der Freien Energie in den drei Grenzflächen in den durch die Grenzrandwinkel zum Ausdruck kommenden Grenzen gleich stabil sind. Ihre spontane Änderung kann mehr oder weniger stark gehemmt sein, es ist aber dennoch anzunehmen, daß lokale Unterschiede der spezifischen Freien Grenzflächenenergie zu einem Ausgleich streben, so daß trotz Indifferenz der Randwinkel hinsichtlich einer Abnahme der gesamten Freien Grenzflächenenergie, bei Einstellung eines „stabilsten Soll-Winkels", auch hier (ohne Arbeitsabgabe) im Laufe des Haftens gemäß der Youngschen Beziehung ein bestimmter Winkel mit zugehöriger bestimmter „stabilster" Randlinienlage angestrebt wird.

In diesem Falle würde die Frage nach dem „Soll-Winkel" zur Frage nach der Stabilität der Dichteunterschiede Freier Energie in den Grenzflächen und ihres etwa „normal zulässigen" Schwankungsbereiches in geometrischen Bereichen von molekularer Ausdehnung.

b) Hystereseformen liegender Tropfen als Beispiel allgemeiner Kinematik der Randlinienhysterese.

34. Bei unseren ersten Versuchen über die Stabilität der „absoluten Randlinienlage auf der Bezugsfläche" *(2)* (worunter allgemein der auf ein mit der Unterlagefläche der Flüssigkeit fest verbundenes Koordinatensystem bezogene Lagewert verstanden sei[20]), benutzten wir das Verfahren, frei liegende Tropfen auszusaugen und aufzufüllen. Mit diesem Verfahren wurden zugleich die Haftspuren entdeckt und ihre wesentlichen Einzelheiten in zahlreichen Beobachtungen bereits festgehalten, ehe andere Methoden *(4)* ergänzend hinzutraten.

Zum Verständnis dieses wie auch der späteren Verfahren und anderer Anordnungen des Rand-

19b) Fall der Entstehung einer „Torsionskraft" im Randwinkelscharnier, die nach *(2)*, letzter Absatz, nicht annehmbar ist.

20) Handelt es sich um eine Festoberfläche, so genügt diese Bezugnahme auch für Beobachtung bei bewegter Unterlage. Ist die Unterlage selbst flüssig, so ist das Bezugskoordinatensystem für die „absolute Randlinienlage" in sich verzerrbar und verfließbar, woraus besondere Komplikationen entstehen können.

winkel-Bewegungssystems[20a]) wesentlich sind gewisse kinematische Einsichten, die aus dem Gesetz von der eindeutigen Gleichgewichtsform[21]) freier Flüssigkeitsoberflächen folgen und deshalb am Beispiel dieses Verfahrens etwas ausführlicher behandelt werden sollen.

35. Nach diesem Gesetz gehört zu einem bestimmten Volumen der freiliegenden Tropfen bei gegebenem Randwinkel eine einzige bestimmte absolute Randlinienlage auf der Unterlagefläche, falls noch die horizontale Lage der Tropfenachse[22]) auf der Bezugsfläche vorgegeben ist. Will man deren Variation außer Betracht lassen, so bezieht man die Randlinienlage auf der Unterlagefläche bei verschiedenen Tropfenvolumina zweckmäßiger als „relative Randlinienlage zum Flüssigkeitsraum" *(2)* auf das Tropfenvolumen.

Unter Beibehaltung des auf alle kinematischen Spezialanordnungen für Randwinkeluntersuchungen anzuwendenden allgemeinen Begriffs der „gegenseitigen Lage von Flüssigkeitsraum und Bezugsfläche" *(2)* können wir das auch so verstehen, daß diese „gegenseitige Lage" im allgemeinen nicht durch eine einzige „Lagekoordinate" definiert ist. Im Beispiel des liegenden Tropfens gehört zu den „allgemeinen Lagekoordinaten des Flüssigkeitsraumes" in diesem Sinne neben der Lage der Tropfenachse vor allem auch das Tropfenvolumen. Die „relative Tropfenrandlinienlage" ist also die auf bloße Variation der „Koordinate Volumengröße" der „gegenseitigen Lage" bezogene Randlinienlage[22a]).

Da ferner die Kreisform der Tropfenbasis als Gleichgewichtsform seitens der freien Tropfenoberfläche mit einer, ihrer Stärke nach durch die Spezif. Oberflächenarbeit der Tropfenflüssigkeit gegebenen, Tendenz angestrebt wird — wir nennen diese Tendenz kurz „Tropfen-Basistension" — so lassen sich in dem von der Randwinkeltheorie, soweit sie von der Theorie gekrümmter Flüssigkeitsoberflächen („Kapillaritätstheorie") ausging, bisher fast ausschließlich (vgl. Fußnote 4) behandelten Fall der freien Verschieblichkeit der Randlinie *(I, 22)* die Werte sowohl der „absoluten" wie der „relativen Tropfenrandlinienlage" einfach durch den Tropfenbasisdurchmesser zahlenmäßig fassen[23]).

Wir stellen also abschließend fest, daß bei vorgegebenem Randwinkel der Tropfenbasisdurchmesser durch die Gleichgewichtsform der freien Tropfenoberfläche eindeutig vom Tropfenvolumen abhängt, daß also auch umgekehrt zu jedem vorgegebenen Basisdurchmesser das Tropfenvolumen den Randwinkel eindeutig bestimmen muß.

36. Eine Vorgabe des Randwinkels für beliebige Tropfenvolumina ist danach physikalisch nur sinnvoll, wenn die Tropfenbasis sich mit dem Volumen frei ändern kann, d. h. wenn die Randlinie nicht „klebt", sondern frei verschieblich ist.

In diesem Fall ergibt sich beim Aussaugen der Tropfen und Wiederauffüllen die in Fig. 3a *(5)* angedeutete Reihe von Tropfenformen. Bei ihr sind Randwinkel und relativer Basisdurchmesser konstant, während der absolute Basisdurchmesser frei veränderbar ist.

„Klebt" die Randlinie, so ist zunächst jede beliebige, irgendwie erreichte absolute Randlinienlage auf der Unterlagefläche konstant. Es ist also im allgemeinen auch gar nicht damit zu rechnen, daß die Tropfenbasis kreisförmig ist. Wieweit bei einer irgendwie hervorgerufenen Abweichung von der Kreisform diese spontan wieder eingenommen wird, hängt von dem Gleichgewicht zwischen „Tropfen-Basistension" *(35)* und Klebhemmung am gegebenen Ort der Randlinie ab[24]). Jede bleibende Abweichung von der Kreisform ist also ein unmittelbarer Beweis von Hysteresenlagen der Randlinie *(vgl. 20)*.

Doch kann sich auch jede kreisförmige Randlinie in einer Hysteresenlage befinden, wie man unmittelbar an Fig. 3b erkennt, die in *(5)* das Aussaugen und Wiederauffüllen der Tropfen bei

---

20a) Auf Anregung des Verfassers hat inzwischen im hiesigen Institut M. Szamygin mit quantitativen Messungen des Randwinkels und der „absoluten Randlinienlage" als Funktion der „gegenseitigen Lage von Flüssigkeitsraum und Bezugsfläche" nach der Tauchanordnung (Fig. 1) begonnen. Mit dem von ihm erdachten Tauchdrahtverfahren mit mikroskopischer Messung von $\cos\vartheta$ wurden bereits „Hysteresenschleifen" aufgenommen.

21) Sie ergibt sich aus dem Gleichgewicht von Drucksprung (Differenz der hydrostatischen Drucke) und dem durch die Krümmung und die Spezif. Grenzflächenarbeit bestimmten Krümmungsdruck an jeder Stelle der Grenzfläche [vgl. *I*, Fußnote 11, ferner z. B. K. L. Wolf (9), sowie N. K. Adam (3)].

Ausführliche Berechnungen für Blasenformen in Abhängigkeit von Blasen-Volumen, -Basisfläche und Randwinkel führte J. W. Wark (20) aus.

Eindeutige Gleichgewichtsformen besitzen natürlich nur echte Flüssigkeiten, welche gegen Schubkräfte keine „Fließgrenze" minimaler Beanspruchung aufweisen.

22) Bei kreisförmigen Tropfen genügt die Kennzeichnung der Tropfenachsenlage, siehe jedoch *(36)*.

22a) Im Beispiel der Fußnote 20a ist die variierte Koordinate der „gegenseitigen Lage" dagegen einfach die Zunahme der Eintauchtiefe, also eine Strecke. Die relative Randlinienlage zum Flüssigkeitsraum ist in der einfachen Tauchanordnung unmittelbar durch die Differenz von Eintauchtiefe und „absoluter Randlinienlage auf dem Tauchkörper" gegeben.

23) Für die relativ zum Tropfenvolumen vorzunehmende Wertung der absoluten Basisdurchmesser maßgebend ist die (mit vorgegebenem Randwinkel, Spezif. Grenzflächenarbeit und Wichtesprung der Medien an der freien Tropfengrenzfläche als Parameter) aus der allgemeinen Differentialgleichung der Flüssigkeitsgrenzfläche (Fußnote 21) folgende Funktion zwischen Tropfenvolumen, Basisdurchmesser und Randwinkel (als Parameter).

24) Dieses Gleichgewicht erinnert an das Youngsche Gleichgewicht, müßte aber von diesem unabhängig geprüft werden können. Je größer γ_{23}, um so größer ist die Tropfen-Basistension. Bei konstantem Verhältnis $(\gamma_{13}-\gamma_{12})/\gamma_{23}$ (vgl. *33*) ist dagegen nach Young $\cos\vartheta_2$ von γ_{23} unabhängig.

konstanter absoluter Randlinienlage andeutet. Die relativen Basisdurchmesser dieser Tropfen ändern sich zwar eindeutig und reversibel mit dem Volumen, aber gebunden in eine vom irgendwie gegebenen Ausgangszustand, in der die Randlinie zum Kleben kam, abhängige Reihe von Werten. Die relativen Basisdurchmesser (allgemein gesprochen die „relativen Randlinienlagewerte") hängen also vom Tropfenvolumen (der „Koordinate Volumengröße" der „gegenseitigen Lage von Flüssigkeitsraum und Bezugsfläche") nicht allein eindeutig ab, sondern sind durch die Vorgeschichte der Relativbewegung oder der ersten Bewegung von Tropfen und Unterlage mitbestimmt. Dies nennen wir „Randlinienhysterese"[25]).

Kleine Tropfen z. B. von der Art der in Fig. 3a und 3b gestrichelt gezeichneten haben etwa gleiches Volumen, aber stark verschiedene relative und absolute Basisdurchmesser. Diese Verschiedenheit kann bei Kleben der Randlinie auch eine Folge „verschiedener Vorgeschichte" der absoluten Basisdurchmesser sein, während sie nach der älteren, üblichen Randwinkeltheorie, sofern sie mechanisch stabil ist, nur als Ausdruck „verschiedener Randwinkel" im Sinn von „Soll-Winkeln" zu gelten hat.

Wegen der eindeutigen Gleichgewichtsform der freien Tropfenoberfläche ist natürlich der für gegebenes Tropfenvolumen möglichen Skala von relativen Hystereselagewerten ihrer Basis auch eine ganze, von der „Vorgeschichte" abhängige Skala von Randwinkeln eindeutig zugeordnet (Randwinkel-Spielraum).

Der Spielraumbereich der Randwinkel nach Fig. 3b ist als Sekundärerscheinung neben der Hystereseskala relativer Randlinienlagen als notwendige Folge des Klebens der Randlinie (der allgemeinen Kinematik des „klebenden Randlinienscharniers") anzusehen, wogegen seine Grenzen, Vordrück- und Rückzugswinkel *(1, 14)* (z. B. im Sinne der eingangs *(1* bis *3)* versuchten Neuauslegung der Youngschen Gleichung als Grenzen der stabil möglichen örtlichen Dichteschwankung Freier Grenzflächenenergie) physikalisch eine primäre Bedeutung haben dürften. Von diesen beiden Grenzen wird man vor allem den Rückzugs-Winkel als Maß für die Intensität nicht nur des „Klebens der Randlinie", sondern auch des „Klebens der Flüssigkeit", in der er gemessen ist, betrachten dürfen (vgl. Fußnote 5), während der Vordrück-Winkel eher als Maß für das „Kleben des dritten Mediums" an der Unterlage zu gelten hat, in dem die Spezif. Umhaftarbeit (Fußnote 2) von Flüssigkeit und Unterlage zu leisten ist bzw. gewonnen wird.

[25]) Dem Verfasser erscheint dies die physikalisch und der sonstigen Anwendung des Begriffs „Hysterese" angemessenste Formulierung der Erscheinung, die hier sonst auch kurz „Kleben der Randlinie" und von anderer Seite auch „Randwinkel-Hysterese" genannt wurde (vgl. *I, 15*).

Zusammenfassung.

Nachdem in der Veröffentlichung *I* „zum gegenseitigen Haften räumlich nicht mischbarer Stoffe" über gewisse Probleme der Randwinkeltheorie gezeigt wurde, daß durch Verzicht auf ausschließlich mechanische Begriffe auf diesem Gebiet grundsätzlich ein mechanisch stabiler Unterschied von „Vordrück- und Rückzugs-Winkel" mit der Theorie vereinbar ist, daß der Randwinkel die (mechanische) Spezif. Haftarbeit messen lassen soll, wird nun untersucht, wie ein stabiler Ruhewinkel-Spielraum am „Randlinienscharnier" der „klebenden Randlinie" mit dieser Theorie der Youngschen Randwinkelbeziehung vereinbar wäre. Der Schluß, daß einer Skala (mechanisch) stabiler Randwinkel eine ebenso stabile Skala örtlicher Dichteunterschiede der Freien Grenzflächenenergie an der Randlinie entsprechen *(1* bis *3)*, ließ vermuten, daß das Vorkommen stabilen Klebens der Randlinie vielleicht auf feste Unterlagen beschränkt sei. Der Versuch mit Wassertropfen auf Quecksilber ließ die Tropfen jedoch nicht nur ebenfalls Hysterese zeigen, sondern führte unerwartet auch zur Entdeckung von Haftspuren, die im Hauchniederschlag sichtbar werden und, obwohl auch auf polierten festen Metallen (sichtbar) erhältlich, in ihren Einzelheiten und im Zusammenhang mit dem Randlinienkleben bisher nicht näher untersucht scheinen.

Es wird eine Übersicht gebracht über die vom Verf. im Verfolgen dieser Erscheinungen bisher insgesamt gewonnenen Beobachtungen, zu denen namentlich auch solche über die Bildung der festen Oberflächenhaut auf Quecksilber unter Einwirkung von Luft und Wasser gehören *(4)*. Es werden dann Einzelheiten über das Verhalten der Tropfen beim Aussaugen *(5* bis *7)* und damit verbundene Auftreten der Haftspuren *(8, 9)* und über das allgemeine Hauchbild mit ihnen *(10, 11)* mitgeteilt. Diese werden ergänzt durch Beobachtungen von Spuren beim Aufsetzen und beim Bewegen von Tropfen in Hauchniederschlag *(12, 13)* sowie des Verhaltens der Randlinie beim Wiederauffüllen teilweise ausgesaugter Tropfen, bei dem die Haftspur charakteristisch in Wirkung treten kann *(14, 15)*.

Die Beobachtung der Zusammenhänge von Kleb- und Haftspur-Erscheinung am untersuchten Stofftrio Hg-H_2O-Luft führt zur Formulierung, daß die Sichtbarkeit einer ehemaligen Haftfläche eine Klebneigung der Randlinie während des Enthaftens zur Voraussetzung hat und daß die Art der Sichtbarkeit im Hauch von der Größe des Rückzugs-Winkels abhängt,

unter dem die Enthaftung des Wassers vor sich ging *(16* bis *21)*. Versuche mit kondensierten Tropfen und mit Tropfen, die im Wasserdampf-Vakuum verdampften, bestätigen diese Formulierung, obwohl im letzten Fall die sonst vorhandene Beeinflussung des Alterns der Quecksilberoberfläche durch die Luft-Wasserrandlinie entfiel und der Klebeffekt sich auch sonst als unabhängig vom Aggregatzustand dieser Oberfläche erwies *(22, 23)*. Hierauf weist nach einer Diskussion möglicher stofflicher Ursachen der Haftspuren (z. B. Lösungsrückstände) *(24* bis *26)* und ihres optischen Erscheinungsbildes *(27* bis *30)* noch einmal eine Erörterung des Zusammenhanges von Haftspuren und Hautbildung hin *(31, 32)*.

In einem Anhang wird im Anschluß an die anfänglichen Überlegungen über den Mechanismus des Randwinkelscharniers die Frage der verschiedenen Grade von Stabilität der Randwinkel innerhalb des Randwinkel-Spielraumes auf die Frage nach der Stabilität von örtlichen Dichteverschiebungen Freier Grenzflächenenergie zurückgeführt *(33)*. Ferner wird am Beispiel des ausgesaugten und wiederaufgefüllten liegenden Tropfens, wenn er klebt, zu einer allgemeinen Kinematik der Verbindungen von Flüssigkeitsräumen mit ihrer Unterlage bei klebender Randlinie eine begriffliche Grundlage geschaffen, welche für Hysteresenuntersuchungen auch nach anderen Methoden dienlich sein soll, über deren Entwicklung am Beispiel Hg—H_2O und Übertragbarkeit auf Oberflächen fester Körper später zu berichten ist *(34* bis *36)*.

* * *

Der Verf. dankt Herrn Prof. Dr. K. L. Wolf für sein Interesse an der Durchführung dieser Untersuchungen als Arbeit des Vierjahresplaninstitutes und Herrn Dr. habil. H. Dunken für einzelne kritische Erörterungen. Er möchte es ferner nicht unterlassen, die rege Anteilnahme der Chem. Assistentin am Vierjahresplaninstitut, Frl. A. Schweineberg, an diesen Arbeiten zu erwähnen, der er weitgehend selbständige Versuchsdurchführung und Beobachtungen anvertrauen konnte, zumal ihrer lebhaften Aufmerksamkeit die erste Beobachtung der Haftspuren und mancher Einzelheiten zu verdanken war. Für die Herstellung der Aufnahmen sind wir der Photomeisterin am Institut, Frau Stöhr, Dank schuldig.

Schrifttum.

1. W. Schottky, H. Ulich, C. Wagner, Thermodynamik (Berlin 1929).
2. W. H. Coghill und C. O. Anderson, J. physic. Chem. **22**, 237 (1918), sowie U. S. Bur. Mines Techn. Paper **1923**, 262.
3. N. K. Adam, The Physics and Chemistry of Surfaces (Oxford 1938).
3b. H. L. Sulman, Trans. Min. Metallurgy **29**, 44 (1920).
3c. H. Edser, Brit. Assoc. Advancement Sci. (4th Report of Kolloid Chem.) **1922**, 263.
3d. G. D. Yarnold, Proc. Phys. Soc. London **50**, 540 (1938).
4. H. Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig 1930).
5. N. Fuchs, Kolloid-Z. **71**, 145 (1936).
6. U. R. Evans, Korrosion, Passivität und Oberflächenschutz von Metallen (Berlin 1939).
7. F. Tödt, Messung und Verhütung der Metallkorrosion (Berlin 1941).
8. H. Stäger und H. Künzler, Schweiz. Arch. **9**, 69, 112 (1943).
8a. J. J. Bikerman, Trans. Faraday Soc. **36**, 412 (1940).
9. A. Dobrowsky, Chemiker-Ztg. **1940**, 32.
10. R. S. Burdon, Surface tension and the spreading of liquids (Cambridge 1940); R. S. Burdon, G. R. Fuller und E. S. H. Gibson, Trans-Faraday Soc. **33**, 1528 (1937); R. S. Burdon und Oliphant, Trans. Faraday Soc. **23**, 205 (1927); R. S. Burdon, Proc. Phys. Soc. **38**, 148 (1926).
11. H. Brown, J. Amer. chem. Soc. **56**, 2564 (1934).
12. H. Dunken, Ann. Phys. **41**, 567 (1942).
13. J. Eschenbach, W. Petersen und J. Poepperle, Metall u. Erz **32**, 91, 118 (1935).
14. P. Rehbinder, Bull. Acad. Sci. URSS. (russ.) **1936**, 707; Trans. Faraday Soc. **36**, 295 (1940).
15. Ph. Siedler und E. Wagner, Metall u. Erz **35**, 3 (1938).
16. A. Frumkin, A. Gorodetzkaja, B. Kabonow N. Nekrassow, Physik. Z. Sowjetunion **1**, 255 (1932).
17. R. C. L. Bosworth, Trans. Faraday Soc. **35**, 1353 (1939); Trans. Faraday Soc. **28**, 896 (1932).
18. F. Hüttig und W. Kunda, Kolloid-Z. **106**, 166 (1944).
19. K. L. Wolf, Theoretische Chemie (Leipzig 1943).
20. J. W. Wark, J. physic. Chem. **37**, 623 (1933).

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule Prag.

Eine neue Methode zur Bestimmung der Oberflächenspannung von Kristallen.[1])

Von Paul Kubelka und Rudolf Prokscha † (Prag).

(Eingegangen am 2. August 1944)

Die bisher verläßlichsten Bestimmungen der Oberflächenspannung von Kristallen stammen von Tammann und Meissner[2]), die die Schmelzpunkterniedrigung der in einem dünnen Spalt bekannter Weite eingeschlossenen Substanzen maßen, wobei der Spalt durch eine schwachgekrümmte Zylinderlinse und eine ebene Glasplatte gebildet war. Für die untersuchten organischen Substanzen — Tristearin, Myristinsäure und Azobenzol — wurden Werte zwischen 50 und 67 erg/cm² für die Differenz der Grenzflächenspannungen Kristall—Gasraum und Schmelze—Gasraum gefunden, welche Differenz beim Schmelzpunkt identisch ist mit der Grenzflächenspannung Kristall—Schmelze[3]). Tammann und Meissner haben bei der Auswertung ihrer Resultate den kapillaren Zug nicht berücksichtigt, unter dem die Schmelze in dem engen Spalt steht. Da durch den kapillaren Zug der Schmelzpunkt in einem Maße beeinflußt wird, das mit dem Einfluß der Grenzflächenspannung kommensurabel ist, sind die Versuchsergebnisse mit einem systematischen Fehler behaftet. (Da sich der kapillare Zug aus der Oberflächenspannung der Schmelze und aus der Spaltweite, die durch ihn hervorgerufene Schmelzpunktänderung aus der Schmelzwärme und den spezifischen Gewichten der Kristalle und der Schmelze berechnen läßt, kann dieser systematische Fehler ohne weiteres eliminiert werden.) Jedenfalls bleibt es das Verdienst von Tammann und Meissner, einerseits die erste brauchbare Methode zur Bestimmung der Oberflächenspannung von Kristallen gefunden zu haben, und andererseits nachgewiesen zu haben, daß diese Oberflächenspannung erheblich — und zwar der Größenordnung nach — kleiner ist, als man vorher angenommen hatte. Dieses Ergebnis ist um so unanfechtbarer, als der erwähnte systematische Fehler die Werte von Tammann und Meissner nur erhöhen konnte, sie also tatsächlich noch niedriger sind. Kusnezow und Kudrjawzewa[4]) fanden nach einer ganz anderen Methode, durch Messung der Spaltungsenergie, für Steinsalz, also für ein Ionengitter, ebenfalls eine Oberflächenspannung von der Größenordnung der Flüssigkeitsoberflächenspannungen, nämlich 130 erg/cm². Auch hier gibt es systematische Fehler, die insbesondere in der nicht streng ebenen Spaltfläche begründet sind, die sich aber auch nur in der Richtung einer Erhöhung der gemessenen Werte auswirken können.

Wie wichtig die Kenntnis genauer Werte der Oberflächenspannung von Kristallen für viele theoretische und auch praktisch-technische Probleme wäre, braucht wohl nicht erst dargetan zu werden. Die erwähnten Methoden sind, von den — zumindest im Falle Tammann und Meissner leicht ausschaltbaren — systematischen Fehlern abgesehen, noch weit davon entfernt, auch nur einigermaßen an die Präzision etwa der Methoden zur Bestimmung der Flüssigkeits-Oberflächenspannung heranzureichen. Das Ziel der nachstehend beschriebenen Untersuchungen war es, eine Methode von befriedigender Präzision auszuarbeiten.

Der von Tammann und Meissner eingeschlagene Weg wurde im Prinzip beibehalten. Die Begrenzung der Kristallgröße wurde aber nicht durch eine mechanische Anordnung, sondern dadurch erzielt, daß die Kriställchen innerhalb der Kapillaren eines Kieselsäuregels gebildet wurden. Es wurden so Kriställchen der Schmelzpunktsbestimmung zugänglich gemacht, die um zwei Zehnerpotenzen kleiner waren als bei Tammann und Meissner. Infolgedessen ergaben sich auch um zwei Zehnerpotenzen höhere Schmelzpunktserniedrigungen, die dementsprechend genauer gemessen werden konnten. Die Kapillarenweite und damit die Größe der Kriställchen wurde aus der Sorptionsisotherme des verwendeten Gels berechnet. Es war ein glück-

[1]) Die vorliegende Arbeit ist in den Jahren 1933/34 durchgeführt, jedoch bisher nur in einer druckschriftlich nicht veröffentlichten Doktordissertation (Prokscha, Deutsche Technische Hochschule Prag 1934) niedergelegt worden. Es war beabsichtigt, die Untersuchungen experimentell und theoretisch noch weiter auszubauen und dann erst zu veröffentlichen. Anderweitige Verpflichtungen zwangen uns, diesen Plan immer wieder zurückzustellen. Da zur Zeit weniger denn je eine Aussicht besteht, ihn zu verwirklichen, übergeben wir hiermit die Arbeit, so wie sie 1934 abgeschlossen worden ist, der Öffentlichkeit. Wir würden uns freuen, wenn unsere Methode von anderer Seite aufgegriffen, auf weitere Stoffe angewandt und, soweit erforderlich, noch verbessert werden würde.

[2]) Tammann und Meissner, Z. anorg. allg. Chem. **110**, 166 (1920).

[3]) Siehe Kubelka, Z. Elektrochem. 8a, 611 (1932).

[4]) Kusnezow und Kudrjawzewa, Z. Physik **42**, 302 (1927).

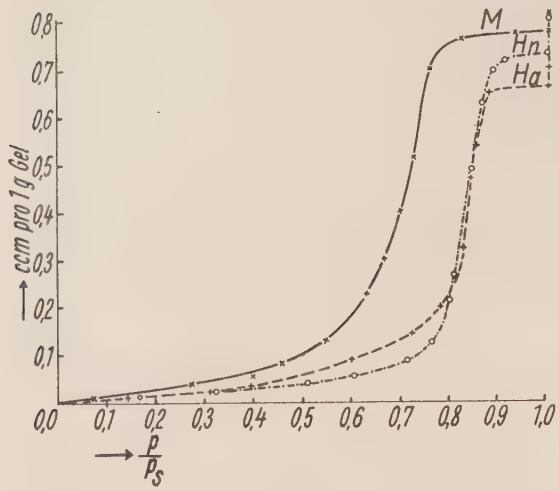


Fig. 1. CS_2-Isotherme bei 20° der verwendeten Gele.

licher Umstand, daß Kieselsäuregele zur Verfügung standen, die von Kubelka und Reiner[5]) ganz besonders präzise untersucht waren. Infolgedessen war die Kriställchengröße ebenfalls viel genauer festgelegt als bei Tammann und Meissner.

Fig. 1 stellt die CS_2—20°-Isothermen der verwendeten drei Gele dar. Kubelka und Reiner haben nachgewiesen, daß Schwefelkohlenstoff von den Gelen praktisch ausschließlich durch Kapillarkondensation und kaum merklich durch Adsorption aufgenommen wird (dies ergibt sich übrigens schon aus dem nahezu geradlinigen, jedenfalls nicht nach oben konvexen Anfangsteil der Kurven) und daß andererseits Schwefelkohlenstoff keinen Randwinkel mit Kieselsäure bildet. Infolgedessen lassen sich gerade aus der CS_2-Isotherme die Kapillarenweiten — nach dem Vorgange von Zsigmondy[6]) — besonders genau mit Hilfe der Thomson-Gleichung berechnen. Fig. 1 läßt erkennen, daß die Gele recht homodispers sind; die Rechnung ergibt, daß sich beim Gel „*M*" die Durchmesser der — zylindrisch angenommenen — Kapillaren um 100 Å, bei den Gelen „H_a" und „H_n" um 200 Å häufen.

Um die durch die immerhin vorhandene Streuung in den Kapillarenweiten bedingte Unsicherheit auszuschalten, wurde folgender Vorgang eingehalten: Das Gel wurde mit der (bei Zimmertemperatur flüssigen) Versuchssubstanz nicht vollständig gesättigt, sondern nur bis zu einem (von Versuch zu Versuch wechselnden) bestimmten, im steil ansteigenden Teil der Isotherme gelegenen Volum angefüllt. Nunmehr wurde durch Abkühlen die Flüssigkeit in den Kapillaren zum Erstarren gebracht und durch thermische Analyse bei steigender Temperatur die höchste Temperatur ermittelt, bei welcher vom System noch Schmelzwärme verbraucht wird. Bei dieser experimentell scharf faßbaren Temperatur ist nahezu die gesamte in den Kapillaren enthaltene Substanz schon wieder flüssig, und die letzten, in den weitesten der gefüllten Kapillaren sitzenden Kriställchen schmelzen gerade. Die Weite dieser Kapillaren ist durch den Füllungsgrad des Gels an Hand der Isotherme exakt gegeben.

Um zu genauen Resultaten zu gelangen, mußte das Kieselsäuregel absolut trocken und luftfrei sein und auch während des Beladens mit der Prüfsubstanz und während der ganzen Untersuchung so bleiben. Dies wurde dadurch erreicht, daß das Trocknen und Beladen im Hochvakuum vorgenommen wurde und daß in das mit dem beladenen Gel gefüllte Kölbchen noch unter Vakuum Quecksilber eingebracht wurde, das jedes Gelkörnchen umschloß. Dadurch, daß dann nachträglich das Vakuum aufgehoben wurde, wurde das Quecksilber durch den atmosphärischen Druck fest an die Gelkörnchen und noch etwas in die Poreneingänge hineingedrückt und sorgte so für einen hermetischen Abschluß. Dadurch wurde auch erreicht, daß sich nicht außerhalb des Gels durch Rekristallisation über den Dampfraum große Kristalle bilden konnten, die die Bestimmung gestört hätten[7]). Das Quecksilber vermittelte auch die Zuleitung der Wärme und den raschen Temperaturausgleich zwischen den einzelnen Gelkörnchen bei der thermischen Analyse. Die thermische Analyse kann einfach durch genaue Aufnahme der Anwärmungskurve des mit dem mit der zu untersuchenden Substanz beladenen Gel und Quecksilber gefüllten Kölbchens erfolgen. Schärfer läßt sich der gesuchte Schmelzpunkt finden, wenn man sukzessive bei verschiedenen Temperaturen die Wärmekapazität des Systems mißt. Diese Arbeitsweise wurde daher bevorzugt.

Im folgenden sei der Vorgang bei der Durchführung eines Versuches im einzelnen beschrieben:

[5]) P. Kubelka und E. Reiner, unpublizierte Arbeit aus dem Jahre 1933, die demnächst auszugweise veröffentlicht werden soll. Von den in Fig. 1 wiedergegebenen Isothermen stammen die für die Gele *M* und H_a von Kubelka und Reiner, die für das Gel H_n ist von Prokscha mit der Apparatur von Kubelka und Reiner aufgenommen worden.

[6]) Zsigmondy, Z. anorg. allg. Chem. **71**, 356 (1911).

[7]) Das Quecksilber kann unter Atmosphärendruck nur in Poren eindringen, die nicht enger sind, als rund 20 μ. Grundsätzlich wäre also immer noch eine Rekristallisation in weitere, als die durch den Füllungsgrad gegebenen Kapillaren möglich gewesen. Diese trat aber, wie durch einen Vergleich der Ergebnisse der bei verschiedenem Füllungsgrad durchgeführten Versuche folgt, nicht ein.

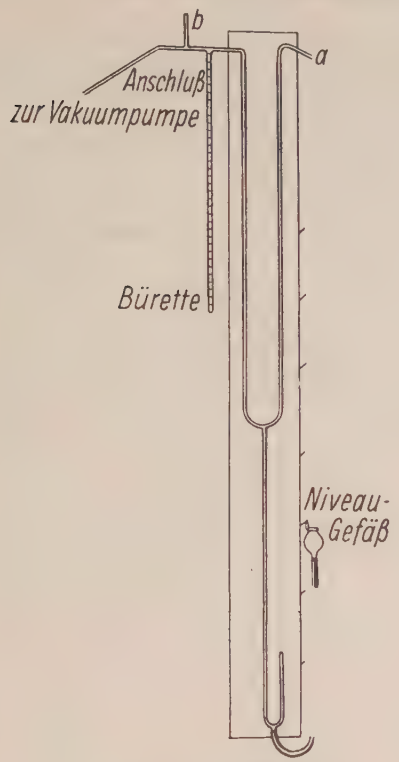


Fig. 2. Füllapparatur.

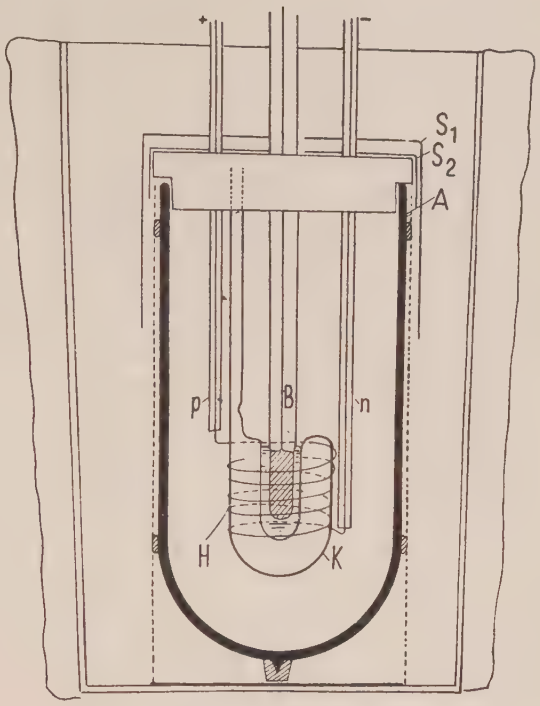


Fig. 3. Kalorimetrische Meßanordnung.

Ein besonders geformtes Glaskölbchen („*K*" in Fig. 3) wurde mit einer gewogenen Menge trockenem Kieselsäuregel vollständig angefüllt und dann an die in Fig. 2 dargestellte Apparatur an der Stelle „*a*" angeschmolzen. Das Kölbchen wurde nunmehr mit Hilfe eines Sandbades auf 200° angeheizt und zunächst mit einer Ölpumpe, dann mit einer Quecksilberdampfstrahlpumpe bis auf 10^{-4} mm Hg evakuiert, was in rund 8 Stunden erreicht wurde. (Durch Vorversuche war nachgewiesen worden, daß das Gel auch eine Temperatur von 300° verträgt, ohne daß die Struktur sich ändern würde. Übrigens sind den verwendeten Gelen Proben entnommen worden, die Kubelka und Reiner vor der Aufnahme der — hier zur Auswertung benutzten — Isothermen zwei Stunden auf 300° erhitzt hatten, wobei die Gele, wenn sie nicht schon an sich stabil gewesen wären, sich hätten stabilisieren müssen. Die Proben waren über P_2O_5 aufbewahrt.) Durch Heben des mit Quecksilber gefüllten Niveaugefäßes wurde durch barometrischen Verschluß die Verbindung zwischen Kölbchen und übriger Apparatur unterbrochen, hierauf die Pumpe abgeschaltet und das bisher zugeschmolzen gewesene Ansatzröhrchen *b* aufgeschnitten. Durch *b* wurde die Bürette mit der (bei Zimmertemperatur flüssigen) zu untersuchenden Substanz gefüllt und *b* wieder zugeschmolzen. Dann wurde die Flüssigkeit im Ölpumpenvakuum unter gelindem Erwärmen gründlich ausgekocht. Um auch die Luft über dem Quecksilberverschluß verläßlich zu verdrängen, wurden aus der Bürette einige Zehntel Kubikzentimeter auf die Quecksilberoberfläche hinüber und wieder wegdestilliert. Die Flüssigkeit wurde nun durch Kühlen wieder vollständig in der Bürette gesammelt und die Verbindung zur Pumpe durch Zuschmelzen der an einer Stelle zur Kapillare ausgezogenen Verbindungsleitung unterbrochen. Nach erfolgtem Temperaturausgleich wurde durch Öffnen des Quecksilberverschlusses die gewünschte Menge der Flüssigkeit in das Gel hinübersieden gelassen und im Anschluß daran durch Heben des Niveaugefäßes das ganze Kölbchen mit Quecksilber gefüllt. Ein Hochschwimmen des Gels wurde dadurch verhindert, daß der Kölbchenhals bereits nach dem Einfüllen des Gels entsprechend verengt worden war.

Das Kölbchen wurde nun wieder von der Apparatur abgeschnitten und, um die in den Kapillaren des Gels eingeschlossene Flüssigkeit zum Erstarren zu bringen, für eine halbe Stunde auf tiefe Temperatur (z. B. —30°) [8] gebracht und dann, gegebenenfalls nach gelindem Anwärmen,

[8]) Die erforderliche Temperatur hängt von der zu untersuchenden Substanz ab, muß aber in jedem Falle erheblich niedriger sein als der zu erwartende erniedrigte Schmelzpunkt; die Flüssigkeit neigt nämlich im Gel ganz besonders zur Unterkühlung. — Diese in mehrfacher Hinsicht interessanten Unterkühlungserscheinungen sollen in einer nächsten Arbeit behandelt werden.

in das Kalorimeter eingesetzt. Dieses ist in Fig. 3 abgebildet. Es besteht aus einem Dewar-Gefäß *A* von 750 cm³, das, durch ein Drahtgeflecht gehalten, in einen Thermostaten eingesetzt ist. Im Dewar-Gefäß hängt das in der vorher beschriebenen Weise beschickte Kölbchen *K*. In eine Einstülpung des Kölbchens ist das Beckmann-Thermometer *B* eingesetzt, der thermische Kontakt wird durch Quecksilber hergestellt. Das Kölbchen ist mit einem Heizdraht umwickelt, dessen Enden an die Stromzuleitungen *p* und *n* angeschlossen sind. Das Dewar-Gefäß ist durch einen Kork verschlossen, auf den zwei, oben durch mehrere Zellstofflagen voneinander getrennte Kupferkappen S_1 und S_2 aufgesetzt sind. Die Kappen ragen noch in die Thermostatenfüllung (Alkohol), deren Temperatur sie annehmen und deren Rolle sie dort übernehmen, wo sie nicht hinreicht. Da während der Arbeit überdies die Thermostatentemperatur ständig möglichst genau der Innentemperatur angepaßt wurde, konnte der Wärmeübergang auch bei tiefen Temperaturen auf ein Minimum reduziert werden. Das Dewar-Gefäß ist nicht gefüllt, das Kölbchen mit seiner Quecksilberfüllung übernimmt vielmehr selbst die Rolle der Kalorimeterfüllung. Dadurch wird die Empfindlichkeit der Anordnung erheblich gesteigert.

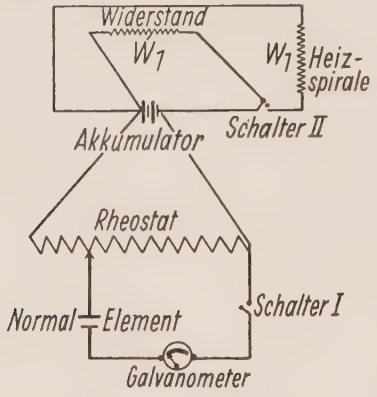


Fig. 4. Elektrischer Teil der Meßanordnung.

Die elektrische Schaltung ist schematisch in Fig. 4 wiedergegeben. Sie gestattet es, den Spannungsstoß beim Einschalten des Akkumulators dadurch abzufangen, daß jeweils der Strom bis zur Spannungskonstanz durch einen Hilfsstromkreis gleichen Widerstandes geleitet wird, und ferner, die Konstanz der Spannung während eines Versuches durch Vergleich mit einem Normalelement zu kontrollieren. — Auf die genaue Kenntnis der dem Kölbchen zugeführten Energie kommt es nicht an, sondern nur darauf, daß die während eines Versuches nacheinander zugeführten Beträge immer genau gleich sind.

Vor Beginn eines Versuches wurde das Dewar-Gefäß durch Einhängen eines Kalorifers vorgekühlt und dann das (gleichzeitig gesondert vorgekühlte) Kölbchen eingesetzt. Die Apparatur wurde verschlossen und durch etwa $1^1/_2$ Stunden sich selbst überlassen, um den Temperaturausgleich herzustellen. Die Wärmekapazitätsmessungen erfolgten anschließend aneinander, beginnend bei —30 bis —20° und endend einige Grade oberhalb des höchsten Schmelzpunktes, wobei dieser Temperaturbereich durch 10 bis 20 Einzelmessungen abgegriffen wurde. Bei jeder Einzelmessung wurde, wie bei kalorimetrischen Messungen üblich, der Temperaturgang vor und nach der Energiezufuhr je ca. 10 Minuten verfolgt und die auf äußere Wärmezu- oder -abfuhr beruhende Temperaturänderung auf graphischem Wege ausgeschieden. Die Dauer der Stromzufuhr wurde so bemessen, daß jeweils ein Temperaturanstieg von 1 bis $1^1/_2{}^0$ erzielt wurde, wozu drei bis fünf Minuten erforderlich waren. Im kritischen Gebiet ergaben sich entsprechend niedrigere Temperaturanstiege.

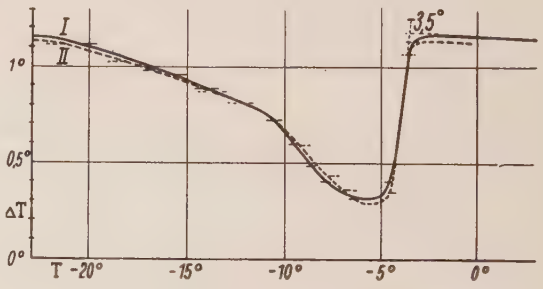


Fig. 5. Beispiel einer Messung.

Fig. 5 zeigt den Verlauf zweier mit derselben Kölbchenfüllung durchgeführter Parallelversuche. Die untersuchte Substanz war Wasser, gearbeitet wurde mit dem Gel H_a. Aufgetragen sind — als Funktion der Temperatur — einfach die Temperaturänderungen bei gleicher Wärmezufuhr. Die Einzelmessungen sind durch waagrechte Striche markiert, die von der Anfangs- bis zur Endtemperatur der betreffenden Messung reichen. — Man erkennt, daß die Kurve schon bei —20° eine deutliche Abwärtsneigung aufweist, daß also in den engsten der vorhandenen Kapillaren das Eis schon bei dieser Temperatur schmilzt. Bei —10° biegt die Kurve schärfer nach unten ab, offenbar beginnen jetzt die Kristalle in den in großer Anzahl vorhandenen Kapillaren zu schmelzen, die dem steil ansteigenden Ast der Sorptionsisotherme entsprechen. Bei etwa —5,5° durchläuft die Kurve ein Minimum — einem Maximum der Aufnahme von Schmelzwärme entsprechend — und bei —3,5° wird durch einen scharfen Knick mit darauffolgendem

nahezu horizontalem Verlauf die Temperatur angezeigt, bei der die letzten, in den weitesten Kapillaren sitzenden Eiskristalle schmelzen.

Die Auswertung der Versuche sei an Hand des obigen Beispieles erläutert:

Das Gel H_a war mit 0,51 ccm Wasser pro 1 g gefüllt. Die CS_2-Isotherme zeigt für den Füllungsgrad von 0,51 ccm/g einen relativen Dampfdruck von

$$\frac{p}{p_s} = 0{,}853$$

(p_s = Sättigungsdruck) an. Aus diesem läßt sich — wenn wir zunächst einen kreisförmigen Kapillarenquerschnitt annehmen — nach der Thomsen-Gleichung

$$D = \frac{4\,v\,\sigma}{RT \ln \frac{p}{p_s}} \qquad (1)$$

(D = Kapillarendurchmesser, v = Molvolumen des flüssigen Schwefelkohlenstoffs = 60,38 ccm, σ = dessen Oberflächenspannung = 32,33 dyn pro cm, R = Gaskonstante = $8{,}315 \cdot 10^7$ erg pro Mol, T = absolute Temperatur = 293°) der Kapillarendurchmesser berechnen; man findet

$$D = 2{,}03 \cdot 10^{-6}\ \text{cm} = 203\ \text{Å}.$$

Der kapillare Zug in den weitesten gerade noch — nunmehr mit Wasser — gefüllten Kapillaren berechnet sich nach der Gleichung

$$P = P_0 - \frac{4\,\sigma_{fg}}{D} \qquad (2)$$

in der P den Druck in der Kapillare, P_0 den Außendruck von 1 at oder rund 10^6 dyn/cm² und σ_{fg} die Oberflächenspannung des flüssigen Wassers bei der hier interessierenden Temperatur von —3,5° (Schmelzpunkt des Eises in den weitesten noch gefüllten Kapillaren) bezeichnet. Diese Oberflächenspannung läßt sich aus den bekannten Werten mit rund 77 dyn/cm extrapolieren, so daß sich ergibt:

$$P = -1{,}45 \cdot 10^8\ \text{dyn/cm}^2 = -141\ \text{Atm}.$$

Aus dem Zustandsdiagramm des Wassers[9]) läßt sich durch leichte Extrapolation feststellen, daß diesem Zug ein Schmelzpunkt von +1,2° entspricht[10]). Da tatsächlich ein Schmelzpunkt von —3,5° gefunden worden ist, beträgt die durch die Grenzflächenspannung des Kristalls hervorgerufene Schmelzpunkterniedrigung

$$T_\infty - T = 3{,}5 + 1{,}2 = 4{,}7°.$$

[9]) Vgl. z. B. Intern. Crit. Tables 4, 11.

[10]) Bei Substanzen, deren Zustandsdiagramm nicht entsprechend vollständig bekannt ist, läßt sich die Schmelzpunktänderung ΔT infolge des kapillaren Zuges nach der bekannten Gleichung berechnen:

$$\Delta T = \frac{T \Delta v\, P}{q}$$

(Δv = Differenz des Molekularvolumens im flüssigen nd festen Zustand, q = Schmelzwärme).

Nach Rie[11]) und Haber[12]) gilt nun für die Grenzflächenspannung des Kristalles gegen seine Schmelze:

$$\sigma_{sf} = \frac{T_\infty - T}{T_\infty} \cdot \frac{Dq}{4V} \qquad (3)$$

Die Schmelzwärme q des Eises sei mit $1434 \cdot 4{,}186 \cdot 10^7$ erg, das Molvolumen V mit 18,02/0,917 eingesetzt. Man findet so

$$\sigma_{sf} = 26{,}5\ \text{dyn/cm}.$$

Es ist nun noch zu prüfen, inwieweit die zunächst gemachte vereinfachende Annahme, das Kieselgel enthalte zylindrische Kapillaren, das Resultat beeinflussen kann. Es ergibt sich, daß diese Annahme sich aus der Rechnung wieder heraushebt. Nehmen wir z. B. statt eines zylindrischen einen durch zwei unendliche parallele Gerade vom Abstand D gegebenen Querschnitt an (also ebene Spalte), so tritt in Gleichung (1) und (2), wie sich aus der bekannten Ableitung der Gleichungen ohne weiteres ergibt, an die Stelle der 4 eine 2. Das gleiche gilt aber auch für Gleichung (3), denn es bilden sich ja jetzt statt Kristallnadeln Lamellen aus, die nur noch in einer Dimension klein sind. (Wir haben jetzt den Fall vor uns, den Tamann und Meissner experimentell verwirklicht haben.) Da nun in allen drei Gleichungen D und die 4 nur gemeinsam auftreten, und zwar als Quotient $D/4$, wird am Resultat der Rechnung nichts geändert, ob wir nun mit 4 oder mit 2 rechnen. Der gleiche Nachweis läßt sich auch für elliptischen Kapillarenquerschnitt mit beliebigem Achsenverhältnis führen; die zylindrische Kapillare und der ebene Spalt stellen ja nur die beiden Grenzfälle der elliptischen Kapillaren dar.

Insgesamt sind mit Wasser 8 Einzelbestimmungen durchgeführt worden, zu welchen drei verschiedene Gele verwendet wurden und bei denen die Kristallgröße von 95 bis 203 Å variiert wurde. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle I zusammengefaßt.

Die Tabelle I zeigt, daß die mit den drei verschiedenen Gelen und die mit demselben Gel M bei verschiedenem Füllungsgrad erhaltenen Werte gut übereinstimmen. Von besonderer Wichtigkeit ist, daß die Resultate keinen Gang mit dem Kapillaren- bzw. Kristalldurchmesser aufweisen, obwohl dieser von 94,7 bis 203 Å variiert worden ist. Daraus folgt auch, daß wirlich nur die Grenzflächenenergie gemessen wird und daß sich die Kantenenergie — wie übrigens zu erwarten war — bei den hier vorliegenden Kristallgrößen noch

[11]) Rie, Diss. (Wien 1920); Z. physik. Chem. **104**, 354 (1923), siehe auch Kubelka, loc. cit.

[12]) Haber, Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 1722 (1922).

Tabelle I. Wasser (normaler Schmelzpunkt: 0,0°).

Versuchsnummer *)	19	19a	20	21	21a	22	22a	22b
Gel	H_a	H_a	H_n	M	M	M	M	M
Kapillarendurchmesser ÅE.	203	203	166	140	140	94,7	94,7	94,7
kapillarer Zug in Atmosphären	141	141	181	213	213	309	309	309
korrigierter normaler Schmelzpunkt	+1,2	+1,2	+1,5	+1,8	+1,8	+2,6	+2,6	+2,6
ermittelter Schmelzpunkt	−3,5	−3,5	−3,7	−5,6	−5,6	−6,5	−6,0	−6,5
Differenz	4,7	4,7	5,2	7,4	7,4	9,2	8,6	9,2
σ_{sf} in dyn/cm	26,5	26,5	24,0	27,9	27,9	24,0	21,9	24,0
Mittelwert	26,5		24,0	27,9			23,3	

Gesamtmittelwert Grenzflächenspannung Kristall—Schmelze σ_{sf} = 25,4 dyn/cm.

*) Die in eine Kolonne zusammengefaßten und meist mit derselben Versuchsnummer unter Hinzufügung eines Buchstabens bezeichneten Versuche sind jeweils mit einer und derselben Kölbchenfüllung durchgeführt worden.

Tabelle II. Benzol (normaler Schmelzpunkt +5,45°).

Versuchsnummer	14*)	17	15*)	16	16a
Gel	H_a	H_n		H_a	
Kapillarendurchmesser ÅE.	216	227		243	
kapillarer Zug in Atmosphären	57	53		49	
korrigierter normaler Schmelzpunkt	+3,9	+4,0		+4,1	
ermittelter Schmelzpunkt	−5,3	−4,0	−4,5	−4,5	−4,5
Differenz	9,2	8,0	8,6	8,6	8,6
σ_{sf} in dyn/cm	98	89	91	91	91
Mittelwert	98	89		91	

Gesamtmittelwert Grenzflächenspannung Kristall—Schmelze σ_{sf} = 93 dyn/cm.

*) Die Versuche 14 und 15 sind noch nicht mit der endgültigen Versuchsanordnung durchgeführt worden. Die verwendete Anordnung unterschied sich von der endgültigen aber nur dadurch, daß eine Kalorimeterflüssigkeit — 150 ccm Toluol — verwendet worden ist.

Tabelle III.

	Bromoform (norm. Schmelzpunkt 7,78°)		Äthylenbromid (norm. Schmelzpunkt 10,00°)		
Versuchsnummer	25	25a	23	23a	23b
Gel	H_n			H_n	
Kapillarendurchmesser ÅE.	209			210	
kapillare Zug-Atmosphäre	95			75	
korrigierter normaler Schmelzpunkt	+5,4			+8,1	
ermittelter Schmelzpunkt	−2,1	−2,1	−0,6	−0,6	−0,6
Differenz	7,5	7,5	8,7	8,7	8,7
σ_{sf} in dyn/cm	22	22	24	24	24
Mittelwert σ_{sf}	22 dyn/cm		24 dyn/cm		

nicht bemerkbar macht. Wäre dies nämlich der Fall, so müßten wegen der Zunahme des Anteils an Kantenmolekülen die gemessenen Werte mit abnehmender Kristallgröße zunehmen.

Außer Wasser wurde noch Benzol recht gründlich untersucht (Tabelle II).

Mehr orientierender Art sind unsere Messungen an Bromoform und Äthylenbromid, denn es wurde bei jeder der beiden Substanzen nur je eine einzige Kölbchenfüllung präpariert, mit der allerdings die Untersuchung noch einmal bzw. zweimal wiederholt wurde (Tabelle III).

Es wurde noch versucht, die Grenzflächenspannung von Ferrichloridhexahydrat zu bestimmen, das einen Schmelzpunkt von +37° aufweist. Es gelang jedoch weder durch 20stündiges Abkühlen auf −30° noch durch 48stündiges Abkühlen auf −20°, das dem Gel H_n einverleibte Salz[13]) in den Kapillaren zum Erstarren zu bringen. Es muß offengelassen werden, ob tatsächlich die Grenzflächenspannung so hoch ist oder ob Unterkühlung die Erstarrung verhinderte.

In Tabelle IV sind die gefundenen Werte zusammengefaßt. Außer der Grenzflächenspannung Kristall—Schmelze ist noch die durch leichte Extrapolation aus den bekannten Werten

[13]) Da die Substanz nicht unzersetzt verdampfbar ist, mußte die Einverleibung in anderer als der beschriebenen Weise erfolgen; vgl. Dissertation Prokscha, loc. cit.

ermittelte Grenzflächenspannung Schmelze—Dampf für dieselbe Temperatur angeführt, sowie die Grenzflächenspannung Kristall—Dampf. Diese ergibt sich unter der Voraussetzung einer randwinkellosen Benetzbarkeit zwischen dem Kristall und seiner Schmelze für die Schmelztemperatur durch Summation der beiden anderen Grenzflächenspannungen[14]).

Tabelle IV (Zusammenfassung).

Substanz	Temperatur	Grenzflächenspannung in dyn/cm		
		σ_{fg}	σ_{sf}	σ_{sg}
Wasser	rund —5°	76	25	101
Benzol	rund —5°	32	93	125
Bromoform . .	—2°	51*)	22	73
Äthylenbromid	—1°	39	24	63

Der Vollständigkeit halber seien noch die Ergebnisse von Messungen angeführt, die vor der Ausarbeitung der vorstehend beschriebenen präziseren Methode nach anderen Arbeitsweisen erhalten worden sind. Wir haben anfangs die Wärmekapazität des in der gleichen Weise beschickten Kölbchens dadurch gemessen, daß wir es auf eine bestimmte tiefe Temperatur (z. B. —30°) abkühlten, so daß die Prüfsubstanz erstarrte, es dann in ein mit Alkohol beschicktes Kalorimeter brachten und die Temperaturerniedrigung des Alkohols maßen. Durch Wiederholung des Vorganges unter Variation der Kalorimetertemperatur wurde die ganze Kurve aufgenommen, die in der beschriebenen Weise ausgewertet wurde. Für Benzol wurde auf diese Weise bei 217 Å ein Schmelzpunkt von —5,0° festgestellt, der in guter Übereinstimmung mit der exakten Messung eine Grenzflächenspannung σ_{sf} = 95 dyn/cm ergibt. Bei Wasser fanden wir in drei derartigen Versuchen bei 222, 176 und 111 Å Schmelzpunkte von —3,9, —5,6 bzw. —7,0°, entsprechend σ_{sf}-Werten von 31, 33 und 27 dyn/cm. Es ergab sich also eine ziemliche Streuung, und der Mittelwert, 30 dyn/cm liegt um 5 dyn/cm über dem nach der exakten Methode ermittelten. Für Bromoform und Äthylenbromid erwies sich diese Arbeitsweise als ungeeignet, da diese Substanzen beim wiederholten Erstarren und Aufschmelzen im Gel dieses zerstören. — Auch die klassische Arbeitsweise der thermischen Analyse, die Verfolgung der Anwärmegeschwindigkeit, wurde von uns angewendet. Das wieder in der gleichen Weise gefüllte Kölbchen wurde zunächst tief abgekühlt und dann einfach in der Laboratoriumsluft anwärmen gelassen. Der Temperaturanstieg wurde mit einem guten $^1/_{10}{}^0$-Thermometer und einer Stoppuhr verfolgt. In der differenzierten Anwärmekurve war der Knick, der dem höchsten Schmelzpunkt entspricht, deutlich kenntlich. Diese Arbeitsweise wurde nur auf Wasser angewendet; es wurden für 222 ÅE. in vier Parallelversuchen Schmelzpunkte von —2,8, —2,7, —2,3 und —2,3° gefunden, die σ_{sf}-Werten von 25, 24, 22 und 22 dyn/cm entsprechen. Der Mittelwert von 23 dyn/cm stimmt sehr befriedigend mit dem nach der präzisen Wärmekapazitätsmethode ermittelten von 25 dyn/cm überein.

[14]) Vgl. Kubelka, a. a. O.

*) Extrapoliert aus den folgenden eigenen Werten:

Temperatur	σ_{fg} dyn/cm
+12,0	50,3
20,0	49,7
22,2	49,1
28,8	48,2
34,0	47,3
40,6	46,1

Die Messungen wurden nach der Brinkmannschen Ringmethode unter Verwendung einer Torsionswaage mit gut gereinigtem, knapp vor der Messung über Aktivkohle filtriertem Bromoform durchgeführt. Der im Landolt-Börnstein (Eg.-Bd. IIa, 155) angeführte Wert für 20° — 51 dyn/cm — liegt um rund 1 dyn/cm über unserem.

Zusammenfassung.

Durch Messung des Schmelzpunktes von in den Kapillaren eines Kieselsäuregels eingeschlossenen Substanzen gelingt es, die Oberflächenspannung von Kristallen erheblich genauer zu bestimmen, als es bisher möglich war. Der Schmelzpunkt wird aus der Unstetigkeit der Wärmekapazitäts-Temperatur-Kurve ermittelt; am schärfsten läßt sich der Schmelzpunkt in den weitesten noch mit Prüfsubstanz gefüllten Kapillaren fassen. Der Durchmesser dieser Kapillaren wird aus einer mit dem gleichen Gel aufgenommenen CS_2-Sorptions-Isotherme berechnet. Die Unsicherheit in der Kapillarendurchmesser-Berechnung, die durch die unbestimmte Form des Kapillarenquerschnittes bedingt wird, beeinflußt den sich ergebenden Wert der Kristalloberflächenspannung nicht, sondern hebt sich aus der Rechnung wieder heraus. Bei der Auswertung ist zu berücksichtigen, daß außer der Grenzflächenspannung auch der in den Kapillaren herrschende negative Druck den Schmelzpunkt beeinflußt.

Genau untersucht wurden Eis und Benzol. Die Ergebnisse sind gut reproduzierbar und zeigen keinen Gang mit dem Kapillarendurchmesser. Orientierende Messungen wurden an Bromoform und Äthylenbromid vorgenommen.

* * *

Die vorstehende Arbeit wurde im physikochemischen Institut der Deutschen Technischen Hochschule in Prag durchgeführt. Die Verfasser sind dem damaligen Vorstand, Herrn Prof. Dr. H. Zocher, für die gewährte Gastfreundschaft und für manche wertvolle Anregung zu Dank verpflichtet.

Aus dem Institut für Zelluloseforschung Glanzstoff-AKU-HKI, Utrecht (Holland).

Studien im System Zellulose—Wasser, III.[1])

Die optischen Eigenschaften der Zellulosefasern in Abhängigkeit von ihrem Wassergehalt.

Von P. H. Hermans, J. J. Hermans und D. Vermaas (Utrecht, Holland).

(Eingegangen am 7. August 1944)

1. Einleitung.

Über die Veränderung der optischen Konstanten der Zellulose mit dem Feuchtgehalt liegen bisher bloß zwei Arbeiten vor. Der Einfluß des Feuchtigkeitsgehaltes auf das Brechungsvermögen von Ramiefasern wurde von Meyer und Frey-Wyssling[2]) untersucht. Es gelang ihnen nicht, das Ergebnis quantitativ zu erklären, weder mit der Mischformel nach Wiener, noch mit einer sonstigen. Hermans und Platzek[3]) untersuchten einige Jahre später isotrope Modellfäden aus regenerierter Zellulose und gelangten zum gleichen Ergebnis. Das optische Verhalten des Systems Zellulose-Wasser schien anomal zu sein.

Seitdem haben wir gefunden, daß das Mißlingen dieser früheren Versuche, den optischen Einfluß der Wasseraufnahme zu deuten, darauf zurückzuführen ist, daß man nicht die richtigen Volumverhältnisse bei der Quellung berücksichtigt hat.

An anderer Stelle[4]) haben wir dann an Hand von (auf 2 Promille genauen) Messungen über die Volumzunahme isotroper Modellfäden als Funktion des Wassergehaltes gezeigt, daß das Lichtbrechungsvermögen der feuchten Objekte innerhalb der Meßgenauigkeit, d. h. auf etwa 10^{-3} genau, durch folgende Formel beschrieben werden kann:

$$(n_a - 1)\, v_a = (n_0 - 1)\, v_0 + (n_{H_2O} - 1)\frac{a}{p}, \quad (1)$$

wo n_a = Brechungsindex der isotropen Zellulose mit a g Wasser pro g Zellulose,
n_0 = Brechungsindex der trockenen isotropen Zellulose,
n_{H_2O} = Brechungsindex des Wassers,
v_a = Quellungsvolum von 1 g Zellulose nach der Aufnahme von a g Wasser,
v_0 = Volum von 1 g trockener Zellulose,
a = Wassergehalt in g per g Zellulose,
p = Dichte des Wassers.

Die Formel ergibt sich durch Anwendung der empirischen Beziehung von Gladstone und Dale und besagt, daß n—1 für eine Mischung eine nach dem Volum additive Größe darstellt.

2. Ergebnis der Versuche mit anisotropen Fasern.

Zweck dieser Arbeit ist zu zeigen, daß die gleiche Beziehung auch auf die beiden Hauptbrechungsindizes $n_\parallel$ und $n_\perp$ anisotroper Zellulosefäden separat angewendet werden kann. Man erhält dann also, unter gleichzeitiger Berücksichtigung, daß $n_{H_2O} = 1{,}3333$ und $p = 1$, die Gleichungen:

$$(n_\parallel - 1)_a v_a = (n_\parallel - 1)_0 v_0 + 0{,}3333\, a \quad (2a)$$
$$(n_\perp - 1)_a v_a = (n_\perp - 1)_0 v_0 + 0{,}3333\, a. \quad (2b)$$

Hieraus geht hervor, daß die Doppelbrechung der feuchten Zellulose mit der der trockenen verbundenen ist durch die Gleichung:

$$(n_\parallel - n_\perp)_a = \frac{v_0}{v_a}(n_\parallel - n_\perp)_0. \quad (3a)$$

Da v_a/v_0 einfach den Quellungsgrad q darstellt, kann man auch schreiben

$$(n_\parallel - n_\perp)_a = \frac{(n_\parallel - n_\perp)_0}{q}. \quad (3b)$$

Die Doppelbrechung ist demnach ohne weiteres umgekehrt proportional dem Quellungsgrad.

Die Untersuchung wurde ausgeführt mit ziemlich weitgehend orientierten Modellfäden aus regenerierter Zellulose. Tabelle I zeigt die beobachteten Werte des Quellungsvolums und der beiden Brechungsindizes für Natriumlicht bei verschiedenem Wassergehalt[5]). Daneben stehen die nach Formel (2) berechneten Werte.

Tabelle I. Beobachtete und nach (2) berechnete Brechungsindizes feuchter Zellulosefäden.
$(n_\parallel)_0 = 1{,}572$; $(n_\perp)_0 = 1{,}531$; $v_0 = 0{,}659$.

g H_2O pro g Zell.	v_a	$n_\parallel$ beob.	$n_\parallel$ ber.	$n_\perp$ beob.	$n_\perp$ ber.
0,023	0,670	1,574	1,574	1,534	1,534
0,038	0,679	1,573	1,573	1,535	1,534
0,055	0,692	1,570	1,571	1,531	1,532
0,092	0,721	1,565	1,565[5]	1,529	1,528
0,135	0,761	1,555	1,554[5]	1,519	1,519
0,198	0,821	1,541[5]	1,540	1,506[5]	1,507

Sie stimmen mit den beobachteten befriedigend überein.

[1]) 19. Mitteilung aus dem Institut für Zelluloseforschung AKU-Glanzstoff-HKI (Utrecht). I und II. J. makromol. Chem. (im Druck).

[2]) M. Meyer und A. Frey-Wyssling, Helv. chim. Acta 18, 1408 (1935).

[3]) P. H. Hermans und P. Platzek, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 58, 1001 (1939).

[4]) J. makromol. Chem. (im Druck).

[5]) Die Versuche wurden in gleicher Weise wie die an anderer Stelle für isotrope Fäden beschriebenen ausgeführt. Die den angegebenen Wassergehalten entsprechenden relativen Feuchtgehalte der Atmosphäre waren 5, 10, 17½, 35, 65 und 85 Proz. (bei Absorption)

In Tabelle II sind auch die aus den Daten der Tabelle I berechneten Doppelbrechungen zusammengestellt.

Tabelle II. Beobachtete und berechnete Doppelbrechung in Abhängigkeit des Feuchtgehaltes.

g H_2O pro g Zell.	0	0,023	0,038	0,055	0,092	0,135	0,198
$n_\parallel - n_{\perp\,beob.}$	0,041	0,040	0,038	0,039	0,036	0,036	0,035
$n_\parallel - n_{\perp\,ber.}$	—	0,040	0,039	0,039	0,037	0,036	0,033

Übereinstimmung mit der Theorie findet man gleichfalls bei Ramiefasern. Hier haben wir uns auf nur eine Messung bei der Feuchtigkeit der Standardatmosphäre (65 Proz. rel. Feuchtigkeit, 8 Proz. Wassergehalt) beschränkt. Das Ergebnis zeigt Tabelle III.

Tabelle III. Beobachtete und berechnete optische Konstanten feuchter Ramiefasern.

Zustand	$n_\parallel$	$n_\perp$	$n_\parallel - n_\perp$
Völlig trocken . .	1,602	1,532	0,070
mit 8 Proz. H_2O, beob.	1,595	1,526[5]	0,068[5]
mit 8 Proz. H_2O, ber.	1,594	1,527	0,067

Innerhalb der Meßgenauigkeit stimmen auch hier die berechneten Werte ausgezeichnet.

3. Diskussion der Ergebnisse.

Die nachgewiesene Gültigkeit der Beziehungen (2) und (3) besagt:

1. daß feuchte Zellulose sich optisch einfach wie eine homogene Mischung von Zellulose und Wasser verhält,
2. daß mit Hinblick auf die Doppelbrechung das Wasser bloß als ein optisch neutrales (also isotropes) Verdünnungsmittel wirkt.

Diese Aussagen sind in Übereinstimmung mit der neulich gewonnenen Vorstellung, daß das Wasser in den sogenannten amorphen Anteilen der Faser gebunden wird und wir es hier mit einer homogenen „Lösung" des Wassers in der Zellulose zu tun haben. Dennoch sind beide Befunde mit Hinblick auf die bisher fast allgemein vertretenen Ansichten über die Optik von Zellulosefasern etwas überraschend.

Seit den klassischen Untersuchungen von Ambronn[6]) ist ja bekannt, daß das optische Verhalten gequollener Zellulosefasern (wenigstens qualitativ) in Übereinstimmung ist mit der Wienerschen Theorie der Mischkörper. Diese Tatsache schien zu beweisen, daß eine heterogene Verteilung des Quellungswassers in der gequollenen Zellulose vorliegt, wobei Schichten des Quellungsmittels und Schichten der Zellulosesubstanz miteinander abwechseln. Aus diesem Grunde hatten auch Meyer und Frey-Wyssling (allerdings vergeblich) versucht, die Wienersche Theorie auf die Optik feuchter Ramiefasern anzuwenden.

Nach der Wienerschen Theorie hätten die beiden Brechungsindizes der Fasern viel rascher, ihre Doppelbrechung hingegen langsamer mit zunehmendem Feuchtgehalt abnehmen müssen, wie jetzt zu zeigen ist.

Führen wir in die bekannten Wienerschen Gleichungen[7]), statt der Volumfraktionen δ_1 und δ_2 der Komponenten, den Quellungsgrad q ein, und zwar durch die Substitutionen:

$$\delta_1 = \frac{1}{q} \text{ und } \delta_2 = \frac{q-1}{q},$$

dann bekommen sie folgende Gestalt:

$$n_\parallel^2 = \frac{n_1^2 + (q-1)\,n_2^2}{q} \qquad (4\,a)$$

$$n_\perp^2 = n_2^2\,\frac{(q+1)\,n_1^2 + (q-1)\,n_2^2}{(q+1)\,n_2^2 + (q-1)\,n_1^2}, \qquad (4\,b)$$

wo n_1 den Brechungsindex der Zellulosekomponente und n_2 den des Wassers darstellt.

Darin spielt die Zellulose die Rolle der dispersen Phase, das Wasser diejenige des Dispersionsmittels. Faßt man aber umgekehrt das Wasser als die disperse Phase auf, so gibt dies für die erhaltenen Ergebnisse nur einen ganz geringfügigen Unterschied.

Die Formeln (4) können in verschiedener Weise angewandt werden. Ihre ursprüngliche Bedeutung ist diese, daß n_1 in (4a) der Größe $(n_\parallel)_0$ der trockenen Zellulose gleichzusetzen ist, während in (4b) die Größe n_1 durch $(n_\perp)_0$ zu ersetzen wäre. Führt man dies durch, so erhält man die gestrichelten Kurven der Fig. 1. Die ausgezogenen Kurven in dieser Figur zeigen den Verlauf von $n_\parallel$ und $n_\perp$ nach den Formeln (2a) und (2b); die durch Kreise markierten Punkte stellen die experimentellen Werte der Tabelle I dar. Wie man sieht, nehmen die beiden Brechungsindizes langsamer mit steigender Feuchtigkeit ab, als es die Wienerschen Formeln verlangen, während die Doppelbrechung schneller abklingt, als nach diesen Formeln zu erwarten wäre.

Ein zweiter Weg, die Wienerschen Formeln anzuwenden, ist folgender: Man faßt die Doppelbrechung einfach als Summe von Eigendoppel-

[6]) H. Ambronn, Ber. Sächs. Ges. Wiss. **63**, 249 (1911); Kolloid-Z. **18**, 90, 273 (1916); **20**, 173 (1917).

[7]) Siehe z. B. H. Ambronn und A. Frey, Das Polarisationsmikroskop (Leipzig 1926).

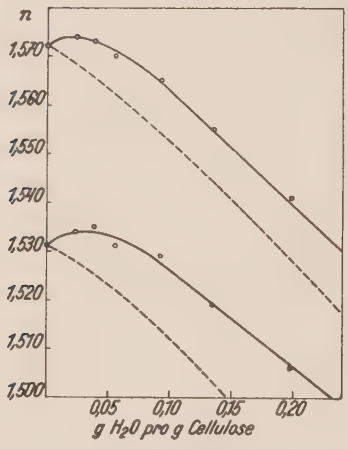


Fig. 1

brechung und Stäbchendoppelbrechung auf. Das heißt:

$$(n_{\parallel} - n_1)_q = \frac{(n_{\parallel} - n_1)_0}{q} + (n_{\parallel} - n_1)_w. \qquad (5)$$

Es ist dies nichts anderes als die Gleichung (3b), zu der die Wienersche Komponente der Formdoppelbrechung hinzugekommen ist.

Die Stäbchendoppelbrechung $(n_{\parallel} - n_1)_w$ ist dann, wie Möhring[8]) gezeigt hat, aus (4a) und (4b) zu berechnen, indem man in diesen beiden Formeln n_1 durch den Mittelwert der beiden Hauptbrechungsindizes $(n_{\parallel})_2$ und $(n_1)_0$ ersetzt. Die Tabelle IV gibt die so berechneten Werte von $(n_{\parallel} - n_1)_w$. Diese werden oberhalb 5 Proz. Wassergehalt so groß, daß sie den experimentellen Fehler übersteigen und also bei den Messungen deutlich hätten hervortreten sollen.

Tabelle IV. Nach Gl. (4) berechnete Werte der Stäbchendoppelbrechung.

Proz. Wasser	2,3	3,8	5,5	9,2	13,5	19,8
$(n_{\parallel} - n_1)_w$	$0{,}000_6$	$0{,}001_2$	$0{,}001_8$	$0{,}003_0$	$0{,}004_1$	$0{,}005_6$

Aus unseren Versuchen muß also geschlossen werden, daß bis zu mindestens ungefähr 15 Proz. Wassergehalt die Wienersche Komponente für diese Objekte null ist. In diesem Gebiet liegt daher noch keine merkliche Formdoppelbrechung vor. Wie aus Tabelle II hervorgeht, war bei 19,8 Proz. Wassergehalt die beobachtete Doppelbrechung um 2×10^{-3} größer als die nach (3b) berechnete. Das ist wahrscheinlich kein Versuchsfehler mehr, denn bei noch höheren Quellungsgraden wird der Unterschied noch größer, wie aus folgender Beobachtung hervorgeht.

Der in Wasser gequollene Faden enthielt 0,78 g Wasser pro Gramm Zellulose und hatte einen Quellungsgrad von 2,12. Seine Doppelbrechung betrug (mit dem Kompensator gemessen) 0,0234. Es ergibt sich also:

beobachtete Doppelbrechung des gequollenen Fadens	0,0234
berechnet nach (3b) 0,041:2,12 =	0,0193
beobachtete Wienersche Komponente	0,0041
nach (4) berechnete Wienersche Komponente	0,0085

Ebenso beträgt für den Faden mit 19,8 Proz. Wasser die beobachtete Wienersche Komponente 0,002 und die berechnete 0,0058. Ab etwa 20 Proz. Wassergehalt scheint also in zunehmendem Maße eine Formdoppelbrechungskomponente zur Beobachtung zu gelangen; sie bleibt aber immer weit hinter der nach den Wienerschen Gleichungen (4) berechneten zurück. Eine plausible Erklärung für diese Tatsachen scheint uns die folgende zu sein.

Außer der Bedingung, daß vollständige Orientierung vorliegt[9]), ist Voraussetzung für ein quantitatives Zutreffen der Wienerschen Gleichungen, daß zwischen der Zellulose und der Wasserkomponente definierte Phasengrenzen vorliegen, d. h. also, daß mehrere Moleküle dicke Zelluloseteilchen mit mehreren Molekülen dicken Wasserschichten abwechseln, so wie es nach der alten Mizellarlehre von v. Nägeli der Fall wäre. Wir sind uns aber heute darüber klar, daß in den ersten Phasen der Wasseraufnahme eine homogene (das heißt molekulardisperse) Mischung von Zellulose und Wasser erfolgt, die auf den amorphen Faserbereichen lokalisiert zu denken ist. Nach einer anderen, vorher schon zitierten Arbeit, findet bei regenerierter Zellulose bis etwa 25 Proz. Wasser eine Anlagerung von Wassermolekülen gegen Zellulosemoleküle statt und fängt erst oberhalb dieses Wassergehaltes die Bildung von mehr als 1 Molekül dicken Wasserschichten (Anlagerung von Wassermolekülen gegen Wassermoleküle) an[10]). Aber auch dann bleibt die Zellulosekomponente in den gequollenen amorphen Bereichen noch molekulardispers und bildet dort somit mit dem Wasser immer noch ein einphasiges System[11]).

[8]) A. Möhring, Kolloid-Beih. **23**, 126 (1927).

[9]) Eine unvollständige Orientierung der Versuchsobjekte an sich kann die gefundenen Unterschiede nicht erklären. Nach noch unveröffentlichten röntgenographischen Messungen ist der Orientierungsfaktor f [vgl. hierzu P. H. Hermans, Recueil Trav. chim. **63**, 13 (1944)] der hier verwendeten Modellfäden 0,88 und die der Ramiefasern 0,97.

[10]) Oberhalb $\sim$ 25 Proz. Wassergehalt hört auch die Volumkontraktion auf und steigt die Dampfdruckisotherme steil an.

[11]) Vgl. zu dieser Nomenklatur auch A. Frey-Wyssling, Submikroskopische Morphologie des Protoplasmas und seiner Derivate (Berlin 1938), 77.

Eine mögliche Erklärung für das Auftreten einer Wienerschen Komponente bei Wassergehalten oberhalb ca. 15 Proz. ist die folgende: Als die beiden Phasen im Sinne eines Wienerschen Mischkörpers könnte man die ungequollenen kristallinen und die gequollenen amorphen Bereiche an sich betrachten. Die Größe der Wienerschen Komponente der Doppelbrechung wird nach (4) von dem Unterschied im Brechungsvermögen der Komponenten bestimmt. In der trockenen Zellulose ist dieser Unterschied so gering, daß die Wiener-Komponente unmerklich klein bleibt. Bei steigendem Wassergehalt sinkt der Brechungsindex der amorphen Bereiche nach einer Kurve von der Art der in Fig. 1 gezeigten herunter, und daher wird die Wiener-Komponente erst bei verhältnismäßig hohem Wassergehalt meßbar und nimmt dann weiter zu, bleibt dabei aber stets kleiner, als sie nach dem klassischen Bild der „intermizellaren Quellung" von v. Nägeli sein würde.

Träfe diese Erklärung zu, dann hätte man hier im Prinzip eine Möglichkeit, aus den optischen Messungen quantitative Information über die mengenmäßige Verteilung der amorphen und kristallinen Anteile zu erhalten. Leider sind aber die beobachteten Effekte gegenüber den Versuchsfehlern zu klein, um auf diesem Wege zuverlässige Resultate zu erhalten. Eine weitere Unsicherheit entsteht daraus, daß wir nicht genau wissen, ob für Zelluloseketten, die in Wasser molekular dispergiert sind, auch Gleichung (3b) noch genau gültig ist. Wir haben die Rechnung dennoch für Beobachtungen bei zwei verschiedenen Quellungsgraden durchgeführt. Der Anteil kristalliner Substanz ergibt sich dann für regenerierte Zellulose zu 30—40 Proz., was der Größenordnung nach richtig sein dürfte.

Bezüglich der zweiten im Anfang dieses Abschnitts gemachten Aussage ist noch auf folgendes bemerkenswerte Ergebnis hinzuweisen. In den ersten Phasen der Wasserbindung an Zellulose wird das Wasser bekanntlich sehr fest gebunden, und es läge auf der Hand anzunehmen, daß die Wassermoleküle an den Zelluloseketten orientiert angelagert werden. Wenn nun die Ketten eine Vorzugsorientierung in bezug auf die Faserachse aufweisen, so soll man mit der Möglichkeit rechnen, daß auch die anisotropen Wassermoleküle zu der Doppelbrechung des Materials beitragen: Adsorptionsdoppelbrechung nach Vermaas[12]). Wir haben uns an Hand einer Angabe Stuarts[13]) über die Größe des Depolarisationsfaktors davon überzeugt, daß die Anisotropie des Wassermoleküls völlig ausreichend wäre, um eine durchaus meßbare Anisotropie in den von uns untersuchten Gelen zu erzeugen, falls eine ausgeprägte Orientierung der Wassermoleküle in bezug auf die Faserachse stattfindet. Die oben beschriebenen Versuche zeigen aber, daß dieser Effekt nicht existiert. Eine Erklärung dafür steht noch aus.

4. Umrechnung von in der Standardatmosphäre gemessenen optischen Konstanten auf den absolut trockenen Zustand.

Die Messung der Brechungsindizes von Fasern in absolut trockenem Zustand erfordert eine etwas schwierige Versuchstechnik. Die mitgeteilten Ergebnisse machen es nun möglich, die optischen Konstanten einer Kunstfaser in trockenem Zustande aus Beobachtungen in der Standardatmosphäre bei 65 Proz. rel. F. zu berechnen, da alle regenerierten Fasern in der Standardatmosphäre nahezu gleichviel Wasser aufnehmen und auch das Quellungsvolum dann bloß geringe Schwankungen aufweist. Bezeichnen wir mit den Indizes *o* bzw. *s* die Konstanten in trockenem Zustand und die in der Standardatmosphäre, dann nehmen die Gl. (2) und (3) folgende Form an:

$$(n_\parallel)_o = 1 + A\,(n_\parallel - 1)_s - B$$
$$(n_\perp)_o = 1 + A\,(n_\perp - 1)_s - B$$
$$(n_\parallel - n_\perp)_o = A\,(n_\parallel - n_\perp)_s.$$

Für Gleichgewichtseinstellung durch Ab-

Tabelle V. Beobachtete und aus Messungen in der Standardatmosphäre berechnete Brechungsindizes absolut trockener Kunstfasern.

	65 Proz. rel. F. beob.		Trocken ber.		Trocken beob.	
	$n_\parallel$	$n_\perp$	$n_\parallel$	$n_\perp$	$n_\parallel$	$n_\perp$
Bembergseide	1,549	1,518	1,571	1,534[5]	1,571[5]	1,534[5]
Viskoseseide A	1,544[5]	1,516[5]	1,565[5]	1,533	1,567[5]	1,532[5]
Viskoseseide B	1,546	1,515[5]	1,567[5]	1,531[5]	1,568	1,531
Viskoseseide C	1,552	1,514[5]	1,574[5]	1,530[5]	1,573	1,529
Lilienfeldseide A	1,547	1,515	1,568[5]	1,531	1,570	1,529[5]
Lilienfeldseide B	1,553	1,515	1,575[5]	1,531	1,576	1,530[5]

[12]) D. Vermaas, Z. physik. Chem., Abt. B **52**, 131 (1941). Dieser Autor hat einige sehr einleuchtende und ausgeprägte Fälle dieser Art bei Nitrozellulosegelen aufgefunden und beschrieben.

[13]) H. A. Stuart, Molekülstruktur (Berlin 1934), 190.

sorption bzw. Desorption haben A und B darin folgende Werte:

Absorption	Desorption
A = 1,170	A = 1,187
B = 0,0715	B = 0,082

In Tabelle V sind einige Beispiele von Messungen an verschiedenen Kunstseiden zusammengestellt. Die erste Spalte gibt die bei 65 Proz. rel. F. (Absorption) beobachteten Brechungsindizes, die zweite Spalte die nach obigen Formeln daraus berechneten für den absolut trockenen Zustand und die dritte Spalte die tatsächlich beobachteten.

5. Analogie mit anderen Systemen.

Zweifelsohne sind die hier aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten im Prinzip auch auf das optische Verhalten anderer quellender makromolekularer Systeme übertragbar.

Es ist aber im Auge zu behalten, daß sowohl das optische Verhalten, die auftretende Volumkontraktion und die typische Gestalt der Sorptionsisothermen dieser Systeme keineswegs grundsätzlich mit ihrem makromolekularen Charakter oder ihrer besonderen Struktur in Verbindung gebracht werden sollen. Die genannten Erscheinungen treten vielmehr ebenfalls auf in einfacheren binären Systemen zweier in allen Verhältnissen mischbaren Komponenten, die eine exotherme Verbindung eingehen.

Schon Katz[14]) hat vor vielen Jahren auf diese Analogie hingewiesen. Als Beispiel nennen wir das System Schwefelsäure—Wasser, ebenfalls mit nur einer flüchtigen Komponente. Es zeigt nicht nur ebenfalls eine S-förmige Dampfdruckisotherme und eine völlig analoge Volumkontraktion, sondern wir haben uns außerdem davon überzeugt, daß auch hier das Lichtbrechungsvermögen der Gemische durch Formel (2) exakt dargestellt wird.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß der Einfluß des Feuchtgehaltes auf die beiden Brechungsindizes $n_{\parallel}$ und $n_{\perp}$ und auf die Doppelbrechung von Zellulosefasern quantitativ richtig beschrieben werden kann nach derselben einfachen Gleichung, die nach einer vorangehenden Arbeit[15]) auch für die Abhängigkeit des Brechungsvermögens isotroper Zellulosefasern vom Wassergehalt gültig ist. Da diese Gleichung bloß eine einfache Anwendung der Regel von Gladstone und Dale auf Mischungen zweier Komponenten darstellt, bestätigt dieses Ergebnis die neuere Auffassung, daß das Wasser in den amorphen Faserbereichen homogen aufgenommen wird (und nicht wie nach der klassischen Hypothese von v. Nägelis heterogen).

Bis zu einem Wassergehalt von 20—25 Proz. in regenerierten und von 8—12 Proz. in nativen Fasern macht sich eine Wienersche Formdoppelbrechungskomponente gar nicht bemerkbar; sie tritt erst bei noch höherem Wassergehalt in Erscheinung. Sie bleibt dann jedoch immer noch bedeutend kleiner als der an Hand des klassischen Bildes der „intermizellaren Quellung" berechnete Wert. Es wird dafür eine Erklärung vorgeschlagen.

Hingewiesen wird auf die weitgehende Übereinstimmung zwischen dem physikalischen Verhalten des Systems Zellulose—Wasser und dem gewisser viel einfacherer binärer Systeme, wie z. B. des Systems Schwefelsäure—Wasser.

[14]) I. R. Katz, Erg. exakt. Naturwiss. **3**, 372 (1924); **4**, 197 (1925).

[15]) Studien im System Zellulose—Wasser I. J. makromol. Chem. (im Druck).

Aus dem Laboratorium für Elektrizität der Universität Jassy (Rumänien).

Die longitudinale Depolarisation des Lichtes durch kristalline Flüssigkeiten und durch die weichen Kristalle in Abhängigkeit von der Temperatur.

Von Stefan Procopiu (Jassy, Rumänien). (Eingegangen am 31. Juli 1944)

I. Bei dem Durchgang eines polarisierten Strahlenbündels durch eine suspendierte Teilchen enthaltende Flüssigkeit oder durch gewisse kolloide Lösungen wird das Licht depolarisiert[1]). Diese longitudinale Depolarisation der Lichtstrahlen hängt von der Konzentration der anisotropen Suspensionspartikel und von ihrer Doppelbrechung ab. Sie tritt auf sobald die Partikelabmessungen größer als die Wellenlänge des verwandten Lichtes sind, d. h. bei den Dimensionen der Teilchen von der Größenordnung 1 μ (1 $\mu = 10^{-4}$ cm).

Die longitudinale Depolarisation des Lichtes ermöglicht es uns deshalb zu erkennen, ob die kristallinen Suspensionspartikel anisotrop sind oder nicht und ob ihre Dimensionen größer oder kleiner als 1 μ sind.

[1]) St. Procopiu, C. R. Acad. Sci. Paris **173**, 409 (1921). Zusammenfassender Bericht in Kolloid-Z. **97**, 1 (1941).

Ich habe mir vorgenommen, die Depolarisation durch die flüssigen Kristalle und durch die weichen Kristalle in Abhängigkeit von der Temperatur zu untersuchen. Man kann auf diese Weise: 1. die Anisotropie der Partikel in den flüssigen Kristallen vor ihrem Schmelzen, während des Schmelzens in der trüben Phase, also im nematischen Zustande, und nach der nematischen Phase im Zustande als klare Flüssigkeit; 2. die optischen Konstanten der Substanz im schmelzenden nematischen Zustand im Vergleich mit den optischen Konstanten der Substanz im kolloiden Zustand, aufgelöst im Wasser; 3. die Doppelbrechung der Substanz im geschmolzenen Zustande im Vergleich zu jener der festen Substanz feststellen.

Die von mir für diese Untersuchung gewählten Substanzen sind folgende: 1. Paraazoxyanisol, eine Substanz, welche bei 116° C schmilzt, und eine trübe Flüssigkeit gibt, im nematischen Zustande gebildet aus flüssigen Kristallen, und welche sich bei 134° C plötzlich in eine klare Flüssigkeit verwandelt; 2. Bienenwachs mit weichen Kristallen, welches bei 61° C schmilzt; 3. Lanolin, ebenfalls mit weichen Kristallen, welches bei 39° C schmilzt.

II. Meßmethode. Ein Strahlenbündel von einem Hg-Bogen durchläuft eine Linse, einen Polarisator, das Gefäß mit der zu untersuchenden Substanz, einen — zwei Bilder gebenden — Doppelspat (Wollaston-Prisma) und einen Analysator (die zwei letzten Teile zusammen ein Cornu-System bildend) und endlich ein Okular. Man verwendet weißes Licht. Man stellt erstens den Analysator auf Dunkelheit, bringt dann den Doppelspat zwischen die beiden Nikols. Man erhält so zwei Bilder. Dann dreht man den Doppelspat so lange, bis die beiden Bilder im Okular verschwinden; es sind dann die Hauptebenen des Doppelspats und der Nikols parallel. Nun bringt man das Gefäß mit der depolarisierenden Substanz in den Strahlengang, und das eine Bild wird wieder erscheinen; dreht man den Analysator in einer oder der anderen Richtung, dann erscheint auch das zweite Bild, und für einen bestimmten Winkel α erhalten die beiden Bilder die gleiche Helligkeit.

Wenn N die Intensität des depolarisierten Lichtes ist, und P jene des polarisierten Lichtes, dann erscheinen beide Bilder gleich hell für einen Winkel α, der durch

$$2 \sin^2 \alpha = \frac{N}{P+N} \qquad (1)$$

gegeben ist, was mit der Definition des Depolarisationsgrades D

$$D = \frac{N}{P+N} \qquad (2)$$

sich als $D = 2 \sin^2 \alpha$ schreiben läßt.

α ist der Depolarisationswinkel und kann Werte von 0° bis 45° haben; dieser Winkel ist also ein Maß für das Phänomen der longitudinalen Depolarisation D und gestattet, sie im weißen Licht quantitativ zu erfassen. Er ist bis zum Werte von 26° proportional zur Konzentration der Partikel und zur Doppelbrechung dieser Partikel.

Die feste Substanz, die wir untersuchen wollen, wird in einer dünnen Schicht von 0,1 mm bis 1 mm zwischen zwei Glasplatten aufgetragen, wobei die Dicke dieser dünnen Schicht durch eine Bleirondelle, welche man zwischen die Glasplatten einsetzt, festgestellt wird. Dieses System wird in einen Messingzylinder eingeführt, in welchem die Platten zwischen zwei Messinginnenringe mit zwei zylindrisch durchbohrten Schrauben eingezwängt werden. Der Zylinder mit der dünnen Schicht der Substanz wird in einen anderen Zylinder eingeführt, welcher als elektrischer Ofen dient und außen mit einer Asbesthülle umgeben ist, in welcher ein Eisennickeldraht liegt. Der Strom, den wir durch diesen Draht leiten, muß so reguliert werden, daß die Schmelztemperatur der Substanz in einer halben Stunde erreicht wird. Die Temperatur der Substanz wird mit einem Thermoelement aus Kupfer und Nickeleisen in Verbindung mit einem Galvanometer, normal geshuntet, gemessen. Das Thermoelement wird irgendwo zwischen die Messingrondelle und der zylindrisch durchbohrten Schraube, die die Glasplatte hält, eingeführt.

III. Ergebnis. Paraazoxyanisol im nematischen Zustand (116—134° C).

Für eine Schicht von 0,25 mm, zwischen 116° C der Schmelztemperatur und 134° C, der Temperatur, bei welcher die Substanz sich in eine klare Flüssigkeit verwandelt, bleibt der Depolarisationswinkel α immer derselbe: $\alpha = 26°$.

Eine Besonderheit dieses nematischen Zustandes ist es, daß außer einer starken Depolarisation das ganze Gesichtsfeld stark aufgehellt wird. Bis zum Zeitpunkt der Schmelzung bei 116° C läßt die Substanz das Licht nicht zwischen die Nikols treten; nach dem ersten Schmelzen jedoch kann man feststellen; daß sich mit folgender Abkühlung der Substanz im gesamten Gesichtsfeld mehrere kleine leuchtende Felder bilden und daß das Licht durch die feste Substanz in diesen kleinen Gesichtsfeldern depolarisiert wird. Daraus ergibt sich, daß die Schmelzung im nematischen Zustand die molekularen Agglomerate koordiniert, ohne deren Dimensionen und Doppelbrechung zu ändern. Bei einer Temperatur von 134° C und mehr wird die Flüssigkeit ganz plötzlich durchsichtig, das Gesichtsfeld wird gänzlich dunkel, also ist die Depolarisation Null

geworden. Infolgedessen sind in diesem Zustand die Partikel klein, d. h. von molekularer Größenordnung, und ihre Doppelbrechung erscheint nicht mehr in der Depolarisation. Folgendes ist das Ergebnis der Messungen, welche während der Abkühlung der Substanz gemacht werden:

t^0 C	163	132	102	98
α^0	0	26	26	Plötzliche Dunkelheit des Gesichtsfeldes.

Aus diesen Werten geht hervor, daß bei einer Temperatur von 139° C eine plötzliche Erhellung des Gesichtsfeldes und eine starke Depolarisation erzielt wird, während bei einer Temperatur unter 102° C eine ganz plötzliche Verdunkelung des Gesichtsfeldes eintritt. Daraus ergibt sich eine Trägheit im Verschwinden der Depolarisation unterhalb der Temperatur von 116° C, noch bis 102° C. Zwischen 132° C und 102° C depolarisieren die flüssigen Kristalle des Paraazoxyanisols das Licht und sie zeigen eine große Helligkeit, das heißt, die Partikel des Paraazoxyanisols sind in diesem Temperaturzwischenraum anisotrop und müssen größere Dimensionen als 1 μ haben. Die große Helligkeit des Gesichtsfeldes rührt von der Orientierung der Partikel, vielleicht durch die Oberfläche der Glasplatten her.

Ein longitudinales magnetisches Feld von 1000 bis 2000 Gauß, senkrecht auf die Substanzschicht und auf die Glasplatten eingestellt, wird erheblich zur Helligkeit der Gesichtsfelder beitragen, ohne jedoch wesentlich den Depolarisationswinkel α zu beeinflussen[2]).

Wird die Substanz in einer sehr dünnen Schicht aufgetragen, von etwa 0,1 mm, wobei sie mehrmals schmilzt, dann lagern sich die festen Kristalle der Substanz an der Oberfläche des Glases in gerichteten Bereichen an, derart daß das Licht die Schicht durchdringen kann; und in diesem Falle wird man feststellen können, daß der Depolarisationswinkel der erhaltenen Gesichtsfelder von derselben Größenordnung wie jener der Substanz im geschmolzenen nematischen Zustand ist. Folglich ändern, wenn die Substanz vom festen zum geschmolzenen, nematischen Zustand übergeht, die Partikel weder ihre Doppelbrechung noch ihre Abmessungen, welche stets größer als 1 Mikron bleiben; was sich geändert hat, ist nur die größere Leichtigkeit der Orientierung und der Aggreation im geschmolzenen nematischen Zustand; das heißt, der kristallinflüssige Zustand erleichtert die Orientierung der Partikel und den Durchgang des Lichtes, wobei die Doppelbrechung der Partikel durch die Depolarisation in Erscheinung tritt.

Man kann daraus schließen, daß das Paraazoxyanisol in der flüssigen, nematischen Phase, zwischen 116 und 134° C, aus anisotropen Partikeln besteht, deren Abmessungen größer als 1 Mikron sind. Die Anisotropie der Partikeln im trüben, nematischen Zustand bleibt dieselbe wie im festen Zustand oder zumindestens von derselben Größenordnung[3]).

IV. Paraazoxyanisol-Kolloid in alkoholischer Lösung. Um das Paraazoxyanisol-Kolloid in alkoholischer Lösung verdünnt mit Wasser zu erzielen, habe ich folgendes Mittel angewandt:

Man löse 20 mg festes Paraazoxyanisol in 20 cm³ Alkohol auf und erzielt eine alkoholische Lösung. Bis zur gänzlichen Auflösung benötigt man 5 Stunden. Von dieser alkoholischen Lösung nehme man 5 cm³ und füge ihr 20 cm³ Wasser zu, dadurch erzielt man eine trübe, milchige Suspension, welche sich nach beiläufig 10 Minuten zu klären beginnt, sobald die Partikel etwas größer werden. Diese geklärte Suspension wird in das Meßrohr zwischen die Nikols eingeführt. Das Rohr hat eine Länge von 2,9 cm.

Man kann auch auf andere Weise vorgehen: man gibt der alkoholischen Lösung noch etwas Alkohol zu und verdünnt hierauf mit Wasser. Die kolloiden Partikel sind dann noch kleiner, und man muß längere Zeit abwarten, bis diese Partikel größer geworden sind und die Suspension, die unter diesen Bedingungen erzielt wurde, zeigt seitlich eine herrliche blaue Diffusionsfärbung.

Bei einem Rohr von 2,9 cm Länge und mit einer Konzentration von 2 mg Paraazoxyanisol in 20 cm³ Alkohol, 200 cm³ Wasser erhält man einen Depolarisationswinkel $\alpha = 11{,}25^0$, welcher aus mehreren Messungen (nach rechts und links) und aus mehreren Versuchen resultiert. Dieser Wert bleibt beständig während zirka 25 Minuten.

[2]) Diese Feststellung deckt sich mit den Beobachtungen von W. Kast [Z. Kristallogr. **97**, 169 (1931)], daß nämlich ein magnetisches Feld, senkrecht zu den Glasplatten, zwischen welchen sich die Substanz befindet, deren Helligkeit fördert. Diese Aufhellung könnte in Verbindung mit der Vergrößerung der elektrischen Leitfähigkeit in einem longitudinalen magnetischen Feld stehen, wie es von M. Jezewski und M. Miesovicz [Acta physic. polon. **3**, 279 (1934)] festgestellt wurde. Diese Verfasser finden eine Leitfähigkeitsvergrößerung von etwa 30 Proz. für ein longitudinales magnetisches Feld von 4000 Gauß. Siehe ebenfalls W. Kast, Ann. Phys. **73**, 145 (1924) und M. Jezewski, Ann. Phys. **75**, 108 (1924).

[3]) Daß die Partikel der flüssigen Kristalle größere Dimensionen als 1 μ aufweisen, erhellt auch aus den Betrachtungen von W. de Braaf und L. S. Ornstein [Kolloid-Beih. **44**, 427 (1936)], welche für diese molekulare Gruppierungen die Dimensionen 9 μ angeben, ebenso wie aus jenen von W. Kast [Physik. Z. **38**, 631 (1937)], welcher 1 μ für die molekularen Gruppen des Paraazoxyanisols angibt.

Nach Ablauf dieser Frist werden die Partikel größer, fallen auf den Boden des Gefäßes, und infolgedessen verringert sich der Winkel α.

Der Wert des Depolarisationswinkels α des Paraazoxyanisol-Kolloids soll dazu dienen, um die Doppelbrechung der festen Partikel zu bestimmen.

Wir nehmen an, daß der Depolarisationswinkel α proportional zur Doppelbrechung β ist oder zur Differenz Δn der optischen Indexe der Substanz, wo $\Delta n = n_e - n_0$ ist und n_e und n_0 die zwei optischen Indizes der doppelbrechenden Partikel darstellen, letzere als unaxial angesehen (zwischen Δn und β ergibt sich die bekannte Beziehung:

$$\Delta n = n_e - n_0 = \frac{\lambda}{e} \frac{\beta}{18^0},$$

wobei e die Dicke der Substanz anzeigt und λ die Wellenlänge des angewandten Lichtes).

Vergleichen wir nun die Depolarisation des Paraazoxyanisol-Kolloids mit der Depolarisation einer Kalkspatsuspension von bekannter Konzentration, deren Partikel eine bekannte Doppelbrechung β (oder Δn) haben! Diese letzte Suspension sei als Eichsubstanz genommen.

Eichsuspension Kalkspat—Petroleum[4]). Konzentration $c = 0{,}1$ mg Substanz im 1 cm³ Petroleum. Ein Rohr der Länge $l = 5$ cm, gefüllt mit dieser Lösung, gibt einen Depolarisationswinkel $\alpha = 6{,}3^0$. Der Kalkspat hat als Indizes $n_e = 1{,}486$ und $n_0 = 1{,}658$, mithin $\Delta n = 0{,}172$. Es wurde weißes Licht angewandt.

Untersuchte Suspension: Paraazoxyanisol-Kolloid in verdünntem Alkohol. Konzentration $c_1 = 0{,}091$ mg Substanz in 1 cm³ Lösung. Ein Rohr von Länge $l_1 = 2{,}9$ cm ergibt einen Depolarisationswinkel $\alpha_1 = 11{,}25^0$. Wir haben Δn_1 gegeben durch die Beziehung:

$$\frac{\Delta n_1}{\Delta n} = \frac{\alpha_1}{\alpha} \cdot \frac{l \cdot c}{l_1 \cdot c_1},$$

womit sich:

$$\Delta n_1 = \frac{\alpha_1}{\alpha} \cdot \frac{l \cdot c}{l_1 \cdot c_1} \cdot \Delta n = \frac{11{,}25}{6{,}30} \cdot \frac{5 \cdot 0{,}1}{2{,}9 \cdot 0{,}091} \cdot 0{,}172 = 0{,}58$$

ergibt.

Wir ersehen also, daß die Doppelbrechung der kolloiden Partikel des Paraazoxyanisols, die wir durch die Depolarisation erhalten haben, durch die Differenz der Indizes $\Delta n_1 = 0{,}58$ gegeben wird. Dieser Wert kann durch eine direkte Messung an einem einzelnen festen Kristall des Paraazoxyanisols kontrolliert werden, wie es Mlle Zadoc-Kahn schon durchgeführt hat; sie fand $\Delta n = 0{,}63$, für $\lambda = 5{,}89$ mμ und 19° C ($n_1 = 2{,}198$; $n_2 = 1{,}564$; $n_3 = 1{,}572$)[5]). Die Übereinstimmung zwischen den Werten 0,58 und 0,63 ist ziemlich gut.

Aus der longitudinalen Depolarisation des Lichtes durch das Paraazoxyanisol kann man folgende Schlüsse ziehen: 1. Die Partikel des Paraazoxyanisols im festen Zustand besitzen dieselbe Anisotropie wie die molekularen Gruppen der geschmolzenen Substanz im nematischen Zustand; 2. die molekularen Gruppen im nematischen Zustand sind größer als 1 μ, und der Unterschied zum festen Zustand besteht darin, daß die Kristallbereiche leichter orientiert werden können; 3. auch die kolloiden Partikel der Substanz in einer verdünnten alkoholischen Lösung weisen dieselbe Anisotropie auf wie die Partikel im festen Zustand.

V. Das Bienenwachs, angesehen als aus „weichen" Kristallen gebildet.

Es wurde weißes Wachs angewandt und eine dünne Schicht davon auf die Oberfläche einer Glasplatte aufgetragen, gegen eine andere Glasplatte eingeklemmt oder auch nicht. Die Depolarisation wurde zunächst bei gewöhnlicher Temperatur und hierauf bis zur Schmelztemperatur untersucht.

Eine Wachsschicht von 0,04 mm, mikroskopisch gemessen und frei auf eine Glasplatte aufgetragen, ohne daß sie durch eine andere Glasplatte gepreßt wurde, gibt bei 20° C einen Depolarisationswinkel $\alpha = 27{,}5^0$. Bei Steigerung der Temperatur und nachfolgender Erkaltung ergeben sich folgende Werte:

t° C	65	63	57	54	52	50	20
α^0	0	0	5	7	10	12	27,5

Die Depolarisation α beginnt ganz plötzlich bei einer Temperatur von 57° C und steigt ständig bis zum endgültigen Wert von 27,5° C bei gewöhnlicher Temperatur an.

Eine Wachsschicht von 0,2 mm Dicke, eingepreßt zwischen zwei Glasplatten, ergibt folgende Werte:

t° C	α^0	
61	0	
59	38	Das Phänomen erscheint ganz plötzlich, begleitet von Helligkeit.
57	38	Die Helligkeit verschwindet, und unter dieser Temperatur kann nicht mehr beobachtet werden.

Eine andere Wachsschicht von 0,5 mm Dicke, ebenfalls gepreßt zwischen die zwei Glasplatten, läßt eine sehr starke Helligkeit erkennen, und zwar in dem Bereich von 61 bis 59° C; und dieses Phänomen ähnelt demjenigen der flüssigen Kristalle im trüben, nematischen Zustand.

[4]) St. Procopiu, Kolloid-Z. **97**, 7 (1941).
[5]) Zadoc-Kahn, C. R. Acad. Sci. Paris **187**, 1138 (1928).

Es ergibt sich also, daß das zwischen zwei Glasplatten gepreßte Bienenwachs plötzliche Veränderungen der Depolarisation und der Helligkeit zeigt, ähnlich wie das Paraazoxyanisol bei seinem Schmelzpunkt, aber nur bei einer Spanne von ungefähr 2 Graden, nämlich zwischen 59 und 61° C. Das Bienenwachs, zwischen 59 und 61° C, besteht aus anisotropen Partikeln oder molekularen Gruppen, deren Dimensionen größer sind als 1 μ und welche ebenso leicht orientiert werden können wie die flüssigen Kristalle im nematischen Zustand.

Oberhalb der Schmelztemperatur zerteilen sich die molekularen Gruppen, wobei das Kristallgitter vernichtet wird, bzw. werden sie kleiner als 1 μ. Die Depolarisation verschwindet, und die Flüssigkeit wird amorph. Unterhalb der Temperaturspanne, bei welcher das Wachs einer kristallinen Flüssigkeit ähnelt, bestehen die anisotropen molekularen Gruppen weiter, besitzen jedoch keine Orientierungsmöglichkeit, und die Helligkeit verschwindet; ist die Schicht dicker, dann tritt eine Verdunkelung des Gesichtsfeldes ein. Diese Schlußfolgerung, daß die weichen Kristalle, z. B. beim Bienenwachs, dieselben Phänomene der Depolarisation und der Helligkeit (oder der Absorption) aufweisen wie flüssige Kristalle im nematischen Zustand, etwa wie das Paraazoxyanisol, ist in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Gaubert[6]), welcher der Meinung ist, daß die weichen Kristalle eine Zwischenstufe zwischen den festen Kristallen und den flüssigen Kristallen von O. Lehmann darstellen. Ebenso vergleicht Vorländer)[7] „die weichen festen Kristalle" mit den flüssigen Kristallen.

VI. Doppelbrechung der Bienenwachskristalle, ermittelt aus der longitudinalen Depolarisation.

Nehmen wir eine Schicht weißes Bienenwachs von bekannter Dicke, etwa $e_1 = 0{,}04$ mm ($= 4 \cdot 10^{-3}$ cm) mikroskopisch gemessen. Der Depolarisationswinkel α bei gewöhnlicher Temperatur beträgt $\alpha_1 = 27{,}5°$ C.

Eine Eichsuspension von Kalkspat in Petroleum, bei einer Konzentration von $c = 0{,}1$ mg in 1 cm³ Flüssigkeit, für eine Rohr der Länge $l = 5$ cm, ergibt einen Depolarisationswinkel $\alpha = 6{,}3°$. Nimmt man für die Dichte des Kalkspats den Wert 2,71, dann findet man für die Dicke e der Kalkspatschicht im festen Zustand, bei Durchgang des Lichtes durch das Rohr mit der Suspension, den Wert

$$e = \frac{0{,}0001 \cdot 5}{2{,}71} = 1{,}85 \cdot 10^{-4}\ \text{cm}.$$

Wir kennen die Doppelbrechung des Kalkspats, welche durch $\Delta n = 0{,}712$ gegeben wird. Es ergibt sich also für die Kalkspatschicht bei gelbem Licht:

$$e = 1{,}85 \cdot 10^{-4}\ \text{cm};\quad \Delta n = 0{,}172;\quad \alpha = 6{,}3°$$

und für die Wachsschicht

$$e_1 = 4 \cdot 10^{-3}\ \text{cm};\quad \alpha_1 = 27{,}5°.$$

Man findet so für Δn_1 des Wachses

$$\Delta n_1 = \frac{e}{e_1} \cdot \frac{\alpha_1}{\alpha} \cdot \Delta n = \frac{1{,}85 \cdot 10^{-4}}{4 \cdot 10^{-3}} \cdot \frac{27{,}5}{6{,}3} \cdot 0{,}172 = 0{,}037.$$

Dieser Wert $\Delta n_1 = 0{,}037$ für das Bienenwachs ergibt sich aus der longitudinalen Depolarisation, er kommt ziemlich nahe dem Wert $\Delta n = 0{,}04$, errechnet von Gaubert durch direkte Messungen aus Wachskristallen ($n_s = n_{groß} = 1{,}53$; $n_p = n_{klein} = 1{,}49$) [8]).

VII. Lanolin ist eine ebenfalls aus weichen Kristallen aufgebaute Substanz und kann mit den flüssigen Kristallen von O. Lehmann verglichen werden.

Eine dünne Lanolinschicht, aufgetragen zwischen zwei Glasplatten, bewirkt gleich von Anfang an, bei gewöhnlicher Temperatur, eine große Depolarisation, begleitet von einer starken Helligkeit. Bei einer Dicke $e = 0{,}35$ mm ergibt sich ein Depolarisationswinkel $\alpha = 36°$, bei einer Temperatur von 20° C. Nachdem die Lanolinschicht geschmolzen und dann erkaltet ist, zeigt die Schicht nicht mehr dieselbe Helligkeit, obgleich der Depolarisationswinkel fast unverändert geblieben ist. Es ist möglich, daß die Lanolinpartikel, nach dem Schmelzen der zwischen den Glasplatten gepreßten Schicht, ihre optischen Achsen senkrecht zur Oberfläche des Glases stellen.

Die Depolarisationsveränderung einer Lanolinschicht in Abhängigkeit von der Temperatur beim Erwärmen der Schicht ist folgende:

t° C	20	23	30	37	39	40
$\alpha°$	32	19	8	2,5	1	0

und bei ihrer Erkaltung:

t° C	40	39	38	35	34	33	30	27	25	20
$\alpha°$	0	1	1,7	3,3	4,5	5,5	10,5	17	20	36

Es folgt daraus, daß Lanolin eine Substanz ist, die aus weichen, anisotropen Kristallen von größeren Dimensionen als 1 μ gebildet ist; und diese Kristalle bewirken eine longitudinale Depolarisation des Lichtes und gleichzeitig eine starke

[6]) P. Gaubert, C. R. Acad. Sci. Paris **151**, 532 (1910).

[7]) D. Vorländer, Z. Kristallogr. **79**, 88 (1931). Bezüglich des Bienenwachses siehe auch W. J. Schmidt, Kolloid-Z. **100**, 140 (1942).

[8]) P. Gaubert, Sur les cristaux mons et sur la mesure de leurs indices de réfraction. C. R. Acad. Sci. Paris **151**, 532 (1910).

Helligkeit wegen der leichten Orientierungsfähigkeit der Partikeln. Bei einer Erhöhung der Temperatur zerfallen die weichen Lanolinkristalle in noch kleinere Partikel bis zu einer Temperatur von 39° C, der Schmelztemperatur, und in diesem Moment verschwindet jedwede Depolarisation.

VIII. Schlußfolgerung.

1. Paraazoxyanisol im nematischen Zustand als kristalline Flüssigkeit zwischen 116 und 134° C depolarisiert das Licht und erzeugt eine starke Helligkeit. Infolgedessen sind die molekularen Gruppen, aus denen die Substanz sich zusammensetzt, anisotrop und von größeren Dimensionen als 1 μ. Diese molekularen Aggregate können sich leicht orientieren.

2. Paraazoxyanisol-Kolloid in verdünntem Alkohol depolarisiert das Licht. Aus der Depolarisation einer Kolloidlösung von bekannter Konzentration wurde die Doppelbrechung der Substanz ermittelt. Diese war gleich jener der Substanz im festen Zustand.

3. Bienenwachs, aus weichen Kristallen bestehend, läßt dieselben Phänomene erkennen wie eine kristalline Flüssigkeit. Innerhalb einer Temperaturspanne von 2 Graden, zwischen 59 und 61° C, depolarisiert Bienenwachs das Licht und bewirkt eine starke Helligkeit. Daraus ergibt sich, daß in dieser Temperaturspanne die Wachsteilchen Anisotropie besitzen und von größeren Dimensionen als 1 μ und leicht orientierbar sind.

4. Die longitudinale Depolarisation einer Wachsschicht von bekannter Dicke ermöglicht uns, die Doppelbrechung der weichen Wachskristalle zu errechnen.

5. Lanolin, aus weichen Kristallen bestehend, depolarisiert das Licht bei gewöhnlicher Temperatur sehr stark. Diese Depolarisation vermindert sich progressiv mit der Temperatur, um bei 39° C zu verschwinden.

6. Die flüssigen Kristalle, ebenso wie die weichen Kristalle, depolarisieren das Licht und bewirken innerhalb einer gewissen Temperaturspanne eine starke Helligkeit. In dieser Spanne sind die Teilchen, aus denen sie bestehen, größer als 1 μ und leicht orientierbar.

Aus dem Laboratorium für Elektrizität der Universität Jassy, Rumänien.

Longitudinale Depolarisation durch eine Stärke-Suspension.

Von Stefan Procopiu (Jassy, Rumänien). (Eingegangen am 29. Juli 1944)

In jüngster Zeit erzielte E. Wiegel, Berlin, durch die Extraktion von Stärke aus Kartoffeln mittels Alkohol, verdünnt mit Wasser bis 30 Proz., durch andauerndes, 4- bis 5stündiges Erwärmen ein trübes Stärkesol, welches aus anisotropen Teilchen besteht und welches er „kristallisierte Amylose" benannte[1]).

Ich will nun den Kristallisationszustand dieses Stärkesols mittels der longitudinalen Depolarisation in weißem Licht untersuchen. Das Stärkesol wurde nach den Angaben Wiegels bereitet und in ein Rohr gefüllt, welches in die Meßanordnung zwischen ein Polarisator-Nikol und einen Cornu-Analysor, bestehend aus einem doppelbrechenden Prisma und einem Nikol-Analysor, eingeführt wurde. Ich habe mehrere Verdünnungen des kristallisierten Stärkesols untersucht, jede in der Mischung von 30 Proz. Alkohol mit Wasser.

Ergebnis: Die longitudinale Depolarisation der Stärkesole nach Wiegel war jedesmal gleich Null. Dieses negative Ergebnis kann folgendermaßen ausgelegt werden:

1. Entweder sind die Suspensionsteilchen nicht kristallin, oder 2. die Teilchen haben kleinere Dimensionen als 1 μ und sogar kleiner als 0,4 μ, die unterste Grenze, bei welcher noch eine longitudinale Depolarisation erzielt werden kann.

Durch Röntgenanalyse wurde vor langem festgestellt, daß die Stärketeilchen kristallin sind. Die longitudinale Depolarisation der gewöhnlichen Stärkesuspensionen im Wasser, mit Teilchen von 6 bis 27 μ Abmessungen, hat auch ergeben, daß die Stärketeilchen kristallisiert sind (nach Messungen von Calinicenco in meinem Laboratorium)[2]).

Daraus ergibt sich, daß das negative Resultat der Depolarisation durch das Stärkesol Wiegels im verdünnten Alkohol eine Folge der Dimensionen dieser Teilchen sind, welche kleiner als 1 μ und vielleicht sogar kleiner als 0,4 μ, sind. Diese Folgerung deckt sich mit jener von Kurt H. Meyer[3]) und Maria Fuld, welche aus den von Wiegel mit Röntgen-Strahlen aufgenommenen Diagrammen eines kristallisierten Stärkesols gezogen wurde. Aus diesen Diagrammen wird von beiden der Schluß gezogen, daß die Kristallite keine größeren Dimensionen als 0,01 μ (= 100 Å) haben.

[1]) E. Wiegel, Über die kristallisierte Ausscheidung von Stärke aus Lösungsmittelgemischen. Kolloid-Z. **102**, 145 (1943); siehe auch Z. physik. Chem. **188**, 137 (1942).

[2]) Siehe St. Procopiu, Kolloid-Z. **97**, 24 (1941).

[3]) K. H. Meyer und Maria Fuld, Helv. chim. Acta **24**, 1408 (1941).

Aus dem Physikalischen und Chemischen Institut der Universität in Laibach, Provinz Laibach.

Versuche zum Nachweis der Strömungsdoppelbrechung von Stärkesubstanzen (Studien über Pflanzenkolloide, L).

Von Anton Peterlin (Dresden) und Max Samec (Laibach).

(Nach Versuchen von Sneguljka Detoni.) (Eingegangen am 1. September 1944)

Die Hauptbestandteile des Stärkekornes unterscheiden sich voneinander strukturell insofern, als die Amylosen aus unverzweigten Glukoseketten aufgebaut sind, die Amylopektinmolekel aber verzweigt ist. Aus dieser Vorstellung folgt für die Stärkesubstanzen eine verschiedene Molekülgestalt. Das Amylosemolekül dürfte mehr gestreckt sein als das Amylopektinmolekül. Wir versuchten, durch Messung einer eventuellen Strömungsdoppelbrechung in dieser Hinsicht neue Anhaltspunkte zu gewinnen.

Die verfügbare Apparatur war verhältnismäßig einfach. Aus einer großen Menge von Glasplatten wurden solche ausgesucht, die wenigstens stellenweise keine Doppelbrechung zeigten, und aus ihnen zwei 12 cm bzw. 10 cm lange rechteckige Küvetten hergestellt mit einem Querschnitt 0,7×30 mm (I) bzw. 1,2×8,0 mm (II). Die erste diente für Beobachtungen durch die kurze Seitenfläche, die zweite für solche durch die lange Seite, der Lichtweg in der Kapillare war 30 bzw. 1,2 mm. Die vertikal gestellte Küvette wurde durch einen Kautschukschlauch mit einer als Reservoir dienenden 40 cm hohen Röhre (Durchmesser 5 cm) verbunden. Das Reservoir konnte noch unter einen Druck bis 100 cm Wassersäule gesetzt werden, um die Ausflußgeschwindigkeit zu erhöhen. Als Lichtquelle kam eine Wolframgleichstrompunktlichtlampe 2 Amp., 55 Volt, zur Verwendung. Zwei Glan-Thomson-Prismen dienten als Polarisator und Analysator. Das auf der hinteren Kapillarwand entworfene Spaltbild wurde durch ein Okular von 4 cm Brennweite beobachtet. Eine Halbschattenvorrichtung wurde nicht angebracht, weil die zu kurzen Durchflußzeiten eine genaue Einstellung recht schwierig machen würden. Immerhin reichte die Empfindlichkeit der Apparatur aus, eine Doppelbrechung vom Betrage 1′ einwandfrei feststellen zu können.

Strömung in der rechteckigen Kapillare. Kann man die Randstörungen an den kurzen Seiten vernachlässigen, dann hat man es mit einem zweidimensionalen Strömungsfeld mit der Strömungsebene senkrecht zur langen Seite des rechteckigen Querschnittes der Kapillare zu tun.

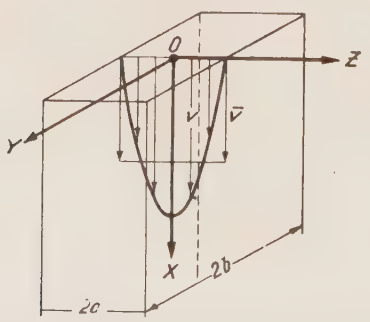


Fig. 1. Lage des Koordinatensystems XYZ und das Strömungsprofil in der Kapillare.

Legen wir in die Kapillare ein Koordinatensystem[1]) so, daß die X-Achse in der Kapillarenachse in die Geschwindigkeitsrichtung weist, die Y- und Z-Achse parallel der langen bzw. der kurzen Seite zu liegen kommen (Fig. 1). Im stationären Zustand ist die Geschwindigkeitsverteilung in der Strömungsebene (XZ) durch die Gleichgewichtsbedingung

$$p = -\frac{d\tau}{dz} \cdot l \tag{1}$$

mit der Schubspannung

$$\tau = \eta \cdot \frac{dv}{dz} = \eta \cdot q \tag{2}$$

gegeben, wo p den Druckabfall in der Kapillare und l ihre Länge bedeutet. Die Viskosität η sebst ist im allgemeinen von der Schubspannung abhängig (Strukturviskosität)

$$\eta = f(\tau). \quad ^{2}) \tag{3}$$

Eine geschlossene Lösung von (1) ist dann nicht mehr möglich. Es ist jedoch, wie z. B. Philippoff[3]) bei der runden Kapillare zeigen konnte, die Geschwindigkeitsverteilung unter Berücksichtigung der Strukturviskosität nur unwesentlich von der bei konstantem η erhaltenen verschieden, so daß man bei der folgenden Abschätzung ohne weiteres $\eta = \text{konst.}$ annehmen darf. Man erhält dann

$$v = \frac{p}{2\eta l}(a^2 - z^2) \tag{4}$$

mit

$$v_{max} = \frac{p}{2\eta l} \cdot a^2 \tag{4a}$$

in der Kapillarenachse ($z = 0$) und der mittleren Geschwindigkeit

$$\bar{v} = \frac{2}{3} v_{max} = \frac{1}{3} \frac{p}{\eta l} a^2. \tag{4b}$$

Bei Strukturviskosität wird die Geschwindigkeitsparabel im Scheitel flacher und an den Rändern steiler.

Die sekundliche Ausflußmenge je Zentimeter Kapillarentiefe ist

$$Q = 2a \cdot \bar{v} = \frac{4}{3} a v_{max} = \frac{2}{3} \frac{p a^3}{\eta l}. \tag{5}$$

---

[1]) Die Bezeichnungen schließen sich eng denen von A. Peterlin und H. A. Stuart, Hand- und Jahrbuch der Chemischen Physik 8/1 B, an. Von dort sind auch die weiter unten angegebenen Formeln für die Strömungsdoppelbrechung entnommen.

[2]) Aus der sekundlichen Ausflußmenge Q je Zentimeter Kapillarentiefe ($2b = 1$ cm) erhält man

$$\frac{1}{\eta} = \frac{Q}{\tau} - \frac{1}{2} \frac{dQ}{d\tau},$$

wo $\tau = p \cdot a/l$ die maximal auftretende Schubspannung (an der breiten Wand) bedeutet. Der Zusammenhang mit der Fließkurve ist nur unwesentlich gegenüber dem bei runder Kapillare verändert. Vergleiche Fußnote 3.

[3]) W. Philippoff, Kolloid-Z. **75**, 142 (1936).

Das für die Strömungsdoppelbrechung wichtige Geschwindigkeitsgefälle berechnet sich zu

$$q = \frac{dv}{dz} = -\frac{p}{\eta l} \cdot z, \tag{6}$$

wird also durch eine Gerade dargestellt, die im Falle von Strukturviskosität zu einer S-förmigen Kurve ausartet. An den Rändern tritt eine Erhöhung, in der Mitte eine Verflachung auf. Es gilt ferner

$$q_{max} = \frac{p}{\eta l} \cdot a = \frac{2 v_{max}}{a} = \frac{3\bar{v}}{a} \tag{6a}$$

und

$$\bar{q} = \frac{1}{2} q_{max} = \frac{p}{2\eta l} a = \frac{v_{max}}{a} = \frac{3\bar{v}}{2a}. \tag{6b}$$

Unter Einführung der Durchflußzeit t für die gesamte Flüssigkeitsmenge V

$$V = Q \cdot 2b \cdot t \tag{7}$$

hat man für das Zeitmittel der mittleren Geschwindigkeit und Geschwindigkeitsgefälles

$$\bar{v} = \frac{V}{4abt}, \tag{8}$$

$$\bar{q} = \frac{3V}{8a^2bt}. \tag{8a}$$

Die Strömungsdoppelbrechung kann hauptsächlich auf zwei verschiedene Arten beobachtet werden, entweder von der kurzen (I) oder der langen (II) Seite her, also parallel der Y- bzw. Z-Achse. Im ersten Falle durchsetzt das Licht eine Schichtdicke $2b$ von durchweg gleicher Beschaffenheit. Der Phasenunterschied

$$\Delta = \frac{2b \cdot \Delta n}{\lambda} \tag{9}$$

ändert sich mit dem Gefälle im Querschnitt von Punkt zu Punkt wie auch die Hauptachsenrichtungen. Aus der Lage der Hauptachsen in der schematischen Fig. 2 — die Länge der Hauptachsen soll die Hauptwerte n_1—1 bzw. n_2—1 wiedergeben — entnimmt man sofort, daß beim Auslöschwinkel $\chi = 45^0$ die Doppelbrechung der linken Hälfte diejenige der rechten gerade aufhebt. Man muß also entweder ein so enges Strahlenbündel nehmen, daß man nicht mehr als die halbe Kapillarenbreite ausleuchtet, oder man sorgt für möglichst paralleles Licht und bildet den Spalt auf die hintere Kapillarenwand (noch besser genau auf die Mittelebene XZ), wo man ihn dann mit dem Okular durch den Analysator betrachtet. Man sieht im letzten Falle, der auch bei uns gewählt wurde, ein ungleichmäßig erhelltes Spaltbild entsprechend der örtlich variierenden Doppelbrechung. Im ersten Falle dagegen erscheint das Bild, wenn es genügend weit hinter der Kapillare steht, gleichmäßig hell, so wie es dem Mittelwert der im beleuchteten Abschnitt auftretenden Phasenunterschiede unter Beachtung der unterschiedlichen Hauptachsenorientierungen entspricht. — Bei kleiner Doppelbrechung liegt die Auslöschrichtung konstant unter 45° zur Kapillarenachse, und der Phasenunterschied wird dem Gefälle proportional

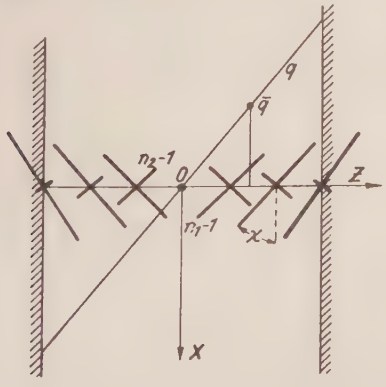


Fig. 2. Größe und Orientierung der Hauptbrechungsachsen (n_1—1) und (n_2—1) in der Kapillare. I. Beobachtungsrichtung senkrecht auf die Zeichnungsebene, parallel der Y-Achse, II. parallel der Z-Achse.

$$\Delta = \frac{2b \cdot \Delta n}{\lambda} = \frac{2b}{\lambda} \cdot n q \eta c \cdot M_{sp}, \tag{10}$$

wo M_{sp} die auf die Volumenkonzentration $c = 1$ und Schubspannung $\tau = q\eta = 1$ reduzierte sogenannte spezifische Maxwellsche Konstante bedeutet

$$M_{sp} = \left(\frac{\Delta n}{n q \eta c}\right)_{c=0,\, q\eta=0}. \tag{10a}$$

Die Durchlaßrichtung der gekreuzten Nikols muß parallel der X- bzw. Z-Achse liegen. Die Mitte der Kapillare bleibt dunkel, die Ränder sind am hellsten.

Beobachtet man von der breiten Seite her (II), so setzt das Licht nacheinander Schichten mit ganz verschiedener Doppelbrechung, aber einheitlichen Hauptachsen (X und Y) durch. Die Verhältnisse sind genau symmetrisch zur XY-Ebene, so daß man für den Phasenunterschied

$$\Delta = 2 \int_0^a \frac{\Delta n}{\lambda} \cdot dz \tag{11}$$

erhält. Das Gesichtsfeld ist gleichmäßig erhellt, die gekreuzten Nikols sind unter 45° gegen die Kapillarenachse geneigt aufzustellen. Bei kleiner Doppelbrechung, d. h. bei geringer Orientierung der suspendierten Teilchen ist Δn dem Quadrat des Geschwindigkeitsgefälles proportional, der Effekt wird also nur schwer nachzuweisen sein[4]). Günstiger liegen die Verhältnisse bei stark doppelbrechenden Lösungen, wo der Auslöschwinkel χ

[4]) Rechnet man mit starren Stäbchen ($p > s$) von positiver Eigenanisotropie ($\alpha_1 > \alpha_2$), dann ist $\Delta n = n_x - n_y$ negativ. Für Fadenmoleküle ergibt sich nach dem J. J. Hermansschen Ansatz, Physica **10**, 777 (1943), ein positives Vorzeichen.

fast 0° ist. Die Flüssigkeit verhält sich dann wie ein einachsiger Kristall mit der Strömungsrichtung X als optischer Achse. Darf man noch Proportionalität der Doppelbrechung mit dem Gefälle voraussetzen, was bei Fadenmolekülen weitgehend zutrifft, dann erhält man für den Absolutwert des Gangunterschiedes

$$\Delta = \frac{2n\eta}{\lambda}\int_0^a K \cdot \frac{dv}{dz} \cdot dz = \frac{2n\eta K}{\lambda} \cdot v_{max}, \quad (11a)$$

wo K in vielen Fällen der Maxwellschen Konstante gleich sein wird.

Die Beobachtung von der breiten Seite ist nach dem obengesagten wegen ihrer Einfachheit nur bei stark ausgeprägter Doppelbrechung günstig, wo schon recht viele Teilchen in die Strömungsrichtung zeigen, während die von der engen Seite auch bei geringerem Orientierungsgrade, wo $\chi = 45°$, noch gut anzuwenden ist.

Stationärer Strömungszustand. Große q erreicht man nur durch Vergrößerung der Geschwindigkeit. Das Verfahren geht bis zum Einsetzen der Turbulenz, die ungefähr bei der Reynoldsschen Zahl

$$R = \frac{2a\bar{v}\varrho}{\eta} \approx 1700 \quad (12)$$

eintritt[5]). Unsere Messungen liegen noch alle im laminaren Bereich, wie aus Tabelle I zu entnehmen ist. — Die parabolische Geschwindigkeitsverteilung bildet sich erst nach einer ziemlich langen Anlaufstrecke x aus. Durch Übertragung der Verhältnisse bei kreisrunden Röhren[6]) auf die rechteckige Kapillare mit dem gleichen hydraulischen Radius erhält man

$$x = 0{,}115 \cdot 2b \cdot R. \quad (13)$$

Aus Tabelle I sieht man, daß im unteren Drittel unserer Küvette der Endzustand schon erreicht war. Andererseits ist die Anlaufstrecke für die Beobachtung der Strömungsdoppelbrechung nach I besonders günstig, wenn man nur genügend nahe an die Wand mit dem Lichtstrahl gehen kann, weil dort der ganze Geschwindigkeitsanstieg, im Anfange allerdings nur bis $\bar{v} = 2\,v_{max}/3$, an eine enge wandnahe Schicht zusammengedrängt ist, was zu besonders hohen q-Werten führt. Bei der Beobachtung durch die breite Seite (II) hat man mit einer Erniedrigung des Effektes zu rechnen, weil in der Anlaufstrecke die größte Geschwindigkeit immer kleiner als v_{max} des Endprofils ist.

Lösungen von Kaliumoleat zeigten schon in der Kapillare II einen starken Effekt auch beim Ausfluß ohne Fremddruck. Lösungen von Amylose und Amylopektin[7]) ließen jedoch in II das Gesichtsfeld dunkel, so daß man auf eine sehr geringe Orientierung der Moleküle schließen mußte. Deshalb sind wir dann zur Kapillare I übergegangen, die eine wesentlich größere Empfindlichkeit besitzt. Man konnte mit ihr noch ein

$$\Delta n = \frac{\lambda \cdot \Delta}{2b} = 0{,}85 \cdot 10^{-9}$$

feststellen. Ein positives Ergebnis blieb jedoch bei den zuerst untersuchten klaren Lösungen, einer 0,5proz. Amylose- und einer 2- und 8proz. Amylopektinlösung, aus, trotzdem durch Druckerhöhung auf 150 cm Wassersäule die Ausflußgeschwindigkeit wesentlich erhöht wurde. Konzentriertere Lösungen der Amylosen sind zu trüb, um eine Messung zu erlauben. Es besteht bei ihnen die Gefahr, daß das Tyndall-Licht zu Täuschungen Anlaß gibt. Auch Amyloselösungen in Formaldehyd und Chloralhydrat sind nicht klar genug. Ähnlich negativ waren die Versuche mit Lösungen von Kartoffel-, Weizen-, Mais- und Reisstärke in $1 \cdot 10^{-1}$ und $5 \cdot 10^{-1}$ n-Natronlauge. Die Strömungsverhältnisse enthält Tabelle I. Dabei ist einfachheitshalber die Volumenkonzentration der Gewichtskonzentration gleichgesetzt worden, was in der benötigten Abschätzung nur unwesentliche Änderungen bedingt.

Tabelle I.

	0,5 Proz. Amylose	8 Proz. Amylopektin
Molekulargewicht M .	130 000	200 000
mittl. Geschwindigkeit $\bar{v}$	200 cm·s^{-1}	5,4 cm·s^{-1}
mittleres Gefälle $\bar{q}$ . . .	8 500 s^{-1}	230 s^{-1}
Viskosität η	0,015 Poise	0,15 Poise
Reynoldssche Zahl R	930	2,5
Anlaufstrecke x . . .	7,5 cm	0,02 cm
Konzentration c . . .	0,005	0,08
$\bar{q} \cdot \eta \cdot c$.	0,64	2,76
spez. Maxwellsche Konstante M_{sp} . .	$< 1{,}0 \cdot 10^{-9}$	$< 0{,}23 \cdot 10^{-9}$
Gestrecktheitsfakt. D_K/D	< 9,6	< 2,2
Achsenverhältnis p . .	< 9	< 4

Auf diesen negativen Befunden läßt sich folgende Schätzung gründen. Bei einer Empfindlichkeit der optischen Anordnung von $\Delta = 1' = 5 \cdot 10^{-5}$ erhält man aus (10) als oberen Grenzwert für die spezifische Maxwellsche Konstante

$$M_{sp} < \frac{\lambda \cdot \Delta}{2b \cdot nq\eta c} = \frac{\Delta n}{nq\eta c} \quad (14)$$

mit $\lambda = 5500$ Å die in der Tabelle I angegebenen Zahlen. Dabei ist beim Amylopektin die lineare Extrapolation auf unendliche Verdünnung gewiß nicht ganz zutreffend. Allerdings würde man bei einer korrekteren Umrechnung einen noch kleineren Wert für M_{sp} erhalten. Bedenkt man ferner, daß die Stärkemoleküle wegen der starken Verzweigtheit und der großen Wechselwirkung

[5]) S. J. Davies und C. M. White, Proc. Roy. Soc., London A 119, 92 (1928).

[6]) L. Schiller, Handbuch der Experimentalphysik 4/IV, S. 52.

[7]) Erhalten durch Elektrodialyse einer 2proz. eine halbe Stunde auf 120° C erhitzten Lösung von Kartoffelstärke.

zwischen den Grundbausteinen ein stark in sich verfestigtes, ziemlich kugelähnliches Gebilde darstellen, dann darf man das Verhalten derselben fast so behandeln, als ob sie starr wären. Unter dieser Voraussetzung gilt

$$M_{sp} = \frac{2\pi}{15} \cdot \frac{b\,(g_1 - g_2)}{n^2 \eta D}, \qquad (15)$$

wo b einen Formfaktor, der bei gestreckten Teilchen gleich 1 gesetzt werden kann, $(g_1 - g_2)$ die Anisotropie der Brechungsindizes der Teilchenmaterie und D die Rotationsdiffusionskonstante bedeutet. Der Brechungsindex der Lösung kann gleich dem des Wassers $n = 1{,}33$ gesetzt werden. Wir glauben mit der Schätzung nicht zu hoch gegangen zu sein, wenn wir für

$$g_1 - g_2 = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{V}, \qquad (16)$$

(V = Teilchenvolumen) die Anisotropie der optischen Polarisierbarkeit $\alpha_1 - \alpha_2$ mit $30 \cdot 10^{-25}$ ansetzten, was der Hälfte des Wertes beim Benzolmolekül entspricht.

Aus Gleichung (14) und (15) kann man nun die Rotationsdiffusionskonstante D abschätzen:

$$D > \frac{2\pi}{15} \cdot \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)}{V\eta} \cdot \frac{1}{n^2 \cdot M_{sp}} = \frac{2\pi}{15} \cdot \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)}{V\eta} \cdot \frac{q\eta c}{n \cdot \Delta n}. \qquad (17)$$

Im Falle von kugelförmigen Molekülen erhält man für D

$$D_K = \frac{kT}{6V\eta}. \qquad (18)$$

Daraus ergibt sich für den Gestrecktheitsfaktor, der eine reine Funktion des Achsenverhältnisses p der als rotationssymmetrisch vorausgesetzten Teilchen ist,

$$\frac{D_K}{D} = f(p) < \frac{5}{4\pi} \cdot \frac{kT}{\alpha_1 - \alpha_2} \cdot \frac{n \cdot \Delta n}{q\eta c}. \qquad (19)$$

Die in der vorletzten Spalte der Tabelle I angegebenen Zahlenwerte lassen dann auf ein Achsenverhältnis p kleiner als 9 bzw. 4 schließen. Das Molekül der Amylose bzw. des Amylopektins vom Molekulargewicht 130 000 bzw. 200 000 kann nur sehr wenig von der Kugelgestalt abweichen.

Diese Abschätzung enthält manche willkürliche Annahme, wie z. B. die der Starrheit des Stärkemoleküls und die über den Wert von $\alpha_1 - \alpha_2$, welch letzterer die Folgerungen wesentlich beeinflußt, doch dürften die herrschenden Verhältnisse mit guter Annäherung charakterisiert sein. Man darf nicht vergessen, daß auch die Viskositätsmessungen zu gleichsinnigen Annahmen führten.

Zusammenfassung.

Lösungen von Kartoffelamylopektin und Kartoffelamylosen zeigen in einer Apparatur, welche die Empfindlichkeit $\Delta = 1'$ besitzt, keine Strömungsdoppelbrechung. Durch Vergleich der Rotationsdiffusionskonstante, welche aus der durch die Empfindlichkeit der Apparatur geschätzten Maxwellschen Konstante folgt, und des für kugelige Teilchen berechneten Wertes findet man, daß sowohl das Amylopektin wie auch die Amylose Moleküle besitzen, die nicht wesentlich von der Kugelgestalt abweichen.

Aus der Abteilung für anorganische, physikalische und katalytische Chemie des Instituts für Chemie und Landwirtschaft „Nikolaos Kanellopoulos", Athen und Piräus (Griechenland).

Gibt es gekoppelte Gas—Festkörper-Katalysen?

Von Georg-Maria Schwab und Elly Schwab-Agallidis (Athen, Griechenland).

(Eingegangen am 29. August 1944)

Einleitung.

In zahlreichen Arbeiten von Hedvall und seiner Schule[1]) ist gezeigt worden, daß feste Stoffe, die sich im Zustand einer laufenden Umwandlung (isomorphen, magnetischen, chemischen usw.) befinden, in diesem Zustand oft eine höhere Reaktionsbereitschaft gegenüber anderen anwesenden Partnern (Gasen, Lösungsmitteln, festen Stoffen) zeigen, und daß sie insbesondere auch in diesem Zustand bisweilen eine höhere katalytische Einwirkung auf Gasreaktionen besitzen als die stabilen Ausgangs- und Endzustände der betrachteten Umwandlung. Auch in unserem Laboratorium[2]) konnte ein solcher Fall aufgefunden werden. Die Erscheinung ist unter der Bezeichnung „Hedvall-Effekt" in die Literatur eingegangen.

Es ist nun die Frage zu stellen, ob auch das Umgekehrte möglich ist. Daß die Reaktivität eines reagierenden Gasgemisches gegenüber festen Stoffen erhöht sein kann, ist nicht zu bezweifeln, wofern die Gasreaktion eine Kettenreaktion ist, in der instabile Kettenträger hohen Reaktionsvermögens intermediär in überthermodynamischen Konzentrationen auftreten. So ist es eine alte Erfahrung, insbesondere aus dem Boden-

[1]) I. A. Hedvall, Reaktionsfähigkeit fester Stoffe (Leipzig 1938).

[2]) G.-M. Schwab und H. H. Martin, Z. Elektrochem. **44**, 724 (1938).

steinschen Institut[3]), daß reagierendes Chlorknallgas Glas angreift. Wir wollen aber hier die speziellere Frage aufwerfen, ob eine heterogene katalysierte Gasreaktion auf Umwandlungsvorgänge ihres eigenen Katalysators eine beschleunigende oder verzögernde Wirkung ausüben kann. Ein Beispiel dieser Art wäre die technisch bekannte Rekristallisation von Platinnetzen, die zur Ammoniakoxydation nach Ostwald benutzt werden[4]), wenngleich hier nicht sichergestellt ist, ob die Alterung in einem der anwesenden Gase allein bei gleicher Temperatur langsamer verliefe. Wenn jedenfalls ein solcher Effekt allgemeinerer Natur existiert, wäre es wohl berechtigt, ihn als „umgekehrten katalytischen Hedvall-Effekt" oder kurz als „Vallhed-Effekt" zu bezeichnen.

Von vornherein kann man zu dieser Frage in zwei entgegengesetzten Richtungen Stellung nehmen. Für den Methanolzerfall an dem in Umsetzung begriffenen starren $ZnO + Cr_2O_3 \rightarrow ZnCr_2O_4$ fassen Hüttig, Cassirer und Strotzer[5]) ihre Erfahrungen in der folgenden Orientierungsregel zusammen: Je größer die katalytische Wirksamkeit ist, desto mehr wird der Reaktionsablauf innerhalb des Mischkatalysators verzögert. In einer kleinen schriftlichen Diskussion über diese Frage zwischen Herrn Hüttig und uns — aus der auch dessen dankenswerte Anregung zu der vorliegenden Arbeit hervorgegangen ist — warf Hüttig selbst andererseits die Frage auf, warum in einem solchen System das Newtonsche Prinzip von Aktion und Reaktion ungültig sein sollte, da die gleiche auflockernde Wirkung, die der (feste) Katalysator auf das (gasförmige) Substrat ausübt, er wohl umgekehrt auch selbst erfahren dürfte. Man wird dem wieder entgegenhalten können, daß die auflockernde Wirkung eines festen Aktivzentrums auf das Gas wegen der Beweglichkeit des letzteren beliebig oft wiederholt werden kann, daß aber die Auflockerung des festen Zentrums selbst im festen Körper sich nur einmal auswirken kann und dies vermutlich an einer ohnehin reaktionsfähigen Stelle. Theoretisch lassen sich jedenfalls keine sicheren Voraussagen machen, und deshalb haben wir eine Reihe von Umwandlungen und Reaktionen im festen Zustand auf ihre Beeinflußbarkeit durch gleichzeitig katalysierte Gasreaktionen experimentell untersucht.

Als Festreaktionen wählten wir möglichst verschiedene Typen solcher Vorgänge, nämlich drei isomorphe Umwandlungen (Na_2SO_4, $KClO_4$, TlJ), zwei doppelte Umsetzungen im festen Zustand ($BaO + Cu(Zn)SO_4$), eine Kristallisation (Verglimmen von $Fe(OH)_3$) und eine Dissoziation (Ag_2O). Die Wahl der Gasreaktionen ist dann nicht mehr frei, weil sie ja an dem betreffenden festen System im Umsatzgebiet katalysiert werden müssen.

Versuchsanordnung.

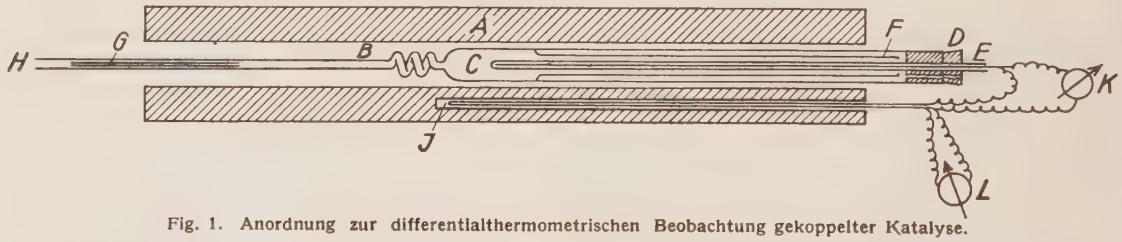


Fig. 1. Anordnung zur differentialthermometrischen Beobachtung gekoppelter Katalyse.

Die durchweg benutzte Anordnung ist schematisch in Fig. 1 dargestellt. Zwecks allgemeiner Verwendbarkeit wurde sie auf dem Prinzip aufgebaut, den Ablauf der Reaktion im festen Zustand differentialthermometrisch zu verfolgen, während die Gasreaktion direkt beobachtet wurde. In der axialen Bohrung (13 mm ⌀) eines heizbaren und gut isolierten Aluminiumblocks A liegt das Reaktionsgefäß, bestehend aus einer Vorwärmspirale B und dem eigentlichen Reaktionsraum C. In das Zentrum dieses ragt die Kuppe des von dem Stopfen D gehaltenen Schutzrohrs eines Thermoelements E. Der Zwischenraum zwischen beiden Rohren ist durch ein Glasrohr F fast ausgefüllt, dessen inneres Ende flanschartig aufgeweitet ist, um das Reaktionsgut in C fest zusammenzuhalten und eine Entblößung der Lötstelle durch den Gasstrom zu verhindern. In das Zuleitungsrohr ist eine Glaskapillare G eingelegt, die das ganze Temperaturgefälle am Ofeneintritt überbrückt. Wenn nun von H aus aus einer Mikrobürette ein verdampfbares Substrat langsam (einige 100stel $cm^3 min^{-1}$) einfließt, sorgt diese Kapillare für eine völlig gleichmäßige und ruhige Verdampfung, so daß

[3]) M. Bodenstein und W. Unger, Z. physik. Chem., Abt. B **11**, 253 (1931).

[4]) Eigene unveröffentlichte Untersuchungen.

[5]) G. F. Hüttig, S. Cassirer und E. Strotzer, Z. Elektrochem. **42**, 215 (1936); G. F. Hüttig im Handbuch der Katalyse, herausgegeben von G.-M. Schwab, Band VI, S. 572 (Wien 1943).

ein gleichmäßiger Gasstrom durch C streicht und auch ein Springen des äußeren Rohres infolge Siedeverzügen nicht zu befürchten ist. (Über eine erfolgreiche Weiterbildung dieses Gedankens für quantitative Meßzwecke werden wir an anderer Stelle berichten.) Der Aluminiumblock hat noch eine exzentrische Bohrung J, die zwei voneinander isolierte Thermoelemente aufnimmt: Das eine ist E entgegengeschaltet, so daß am Galvanometer K die Differenz der Außen- und Innentemperatur zur Messung kommt. Auftretende Wärmetönungen machen sich hier durch Ausschläge geltend, da die Temperatur der großen thermischen Masse des Blocks immer stetig steigt oder fällt. Das zweite Thermoelement in J zeigt am Galvanometer L direkt die Blocktemperatur an. Die Empfindlichkeit des „Differenzgalvanometers" K ist doppelt so groß gewählt wie die des „Temperaturgalvanometers" L. Die im folgenden angegebenen Reaktionstemperaturen verstehen sich immer als aus beiden Ablesungen berechnete wahre Innentemperaturen. — Der Stopfen D hat eine zweite Bohrung, in die je nach Bedarf ein Kühlerchen oder ein Gasentbindungsröhrchen eingeführt werden kann.

Arbeitsweise.

Von jedem festen Reaktionssystem wurden Vergleichsproben in Luft und in dem zu katalysierenden Gas(gemisch) beobachtet. Bei isomorphen Umwandlungen konnte sogar dieselbe Probe für beides dienen, wobei jedoch darauf Bedacht genommen wurde, die Luftmessung zuerst (und mehrmals) vorzunehmen, um etwaige irreversible Beeinflussung durch das Reaktionsgas nicht zu übersehen. Nachdem das Reaktionsgefäß beschickt und eingesetzt war, wurde der Block angeheizt. Wenn keine Reaktion stattfand, blieb dabei die Temperatur im Innern des Reaktionsgutes um einen kleinen, ganz langsam sinkenden und uns gut bekannten Hysteresebetrag hinter der Blocktemperatur zurück, ebenso in umgekehrter Richtung beim Abkühlen. Wenn jedoch eine Umwandlung des festen Reaktionsgutes eintrat, zeigte das Differenzgalvanometer teilweise sehr große Ausschläge, die dann wieder rückläufig wurden und so von dem Einfluß einer wärmegetönten Gasreaktion scharf unterschieden werden konnten.

A. Isomorphe Umwandlungen.

1. Natriumsulfat. Wasserfreies Natriumsulfat besitzt einen Umwandlungspunkt bei 241°, bei dem[6]) die bei tiefer Temperatur stabile Form V oder die metastabile Form III in die Hochtemperaturform I übergeht, bzw. umgekehrt I in III. Es wurde früher von dem einen von uns festgestellt[7]), daß der Zerfall der gasförmigen Ameisensäure von Natriumsulfat in diesem Temperaturbereich meßbar katalysiert wird. Das System erschien daher besonders geeignet für unsern Zweck. Es wurden an gepulvertem, wasserfreiem Salz (prss. Kahlbaum) eine größere Zahl von Umwandlungen bei steigender und bei fallender Temperatur in Luft, in Ameisensäuredampf und in Wasserdampf beobachtet. Die Dämpfe hatten dabei Atmosphärendruck. Wasser diente als Vergleichssubstanz, da ein etwaiger Einfluß der Ameisensäure außer auf ihren katalytischen Zerfall auch auf eine gewisse latente Affinität zu den Gitterionen zurückzuführen sein könnte, in welchem Falle Wasser den Effekt noch deutlicher zeigen sollte. Die gleichzeitige Zersetzung der Ameisensäure und ihre normale Temperaturabhängigkeit wurde an den durch Wasser ungelöst durchstreichenden Gasen beobachtet.

Die Kurven der Temperaturdifferenz zwischen Block und Salz als Funktion der Zeit oder auch der Blocktemperatur zeigten in den drei Fällen keinerlei Unterschiede voneinander, die Gasatmosphäre ist also nicht von meßbarem Einfluß.

Dies kommt jedoch daher, daß beim Natriumsulfat überhaupt nicht die Umwandlungsgeschwindigkeit zur Messung kommt, sondern die sie begrenzende Wärmeübertragungsgeschwindigkeit. Das geht aus folgenden Tatsachen hervor: 1. Die Geschwindigkeit, mit der sich im aufsteigenden Teil des Umwandlungszackens die Temperaturdifferenz zwischen Substanz und Block ändert, ist beim Aufheizen und beim Abkühlen numerisch gleich der Heiz- bzw. Kühlgeschwindigkeit des Blocks; das bedeutet aber, daß die Innentemperatur vom Anfang bis zum Ende der Umwandlung konstant ist, die Substanz sich also immer im Gleichgewicht befindet und sich nur nach Maßgabe der zu- oder abgeleiteten Wärme umwandelt. 2. Die Umwandlung setzt ohne Hysterese im Auf- und Abstieg bei derselben Innentemperatur ein, was ebenfalls eine meßbar kleine Umwandlungsgeschwindigkeit ausschließt. Beide Beobachtungen erklären natürlich auch das Ausbleiben jeder Verschiebung der tatsächlichen Umwandlungstemperatur durch die Gasatmosphären.

Es wurde in besonderen Versuchen geprüft, ob vielleicht gegen Ende der Umwandlung, wo die Umwandlungsgeschwindigkeit ja einmal sehr klein werden und unter die Wärmetransportgeschwindigkeit fallen muß, ein Einfluß der Gas-

[6]) F. O. Kracek und C. I. Ksanda, J. physic. Chem. 34, 1741 (1930).

[7]) G.-M. Schwab und H. H. Martin, Z. Elektrochem. 43, 610 (1937).

atmosphäre vorhanden ist. Er würde sich dann in einer Abrundung — bei Verzögerung — oder Verschärfung — bei Beschleunigung — der Spitze des Umwandlungszackens bemerkbar machen. Auch eine solche Wirkung ist jedoch nicht vorhanden; in dieser Beziehung ist die Füllungsdichte viel bedeutsamer als die Gasatmosphäre.

Zu bemerken wäre noch, daß bei allen Abkühlungskurven etwa 4° nach Durchlaufen des Maximums, also bei 237° C, der absteigende Ast des Umwandlungszackens einen kleinen, aber deutlichen und reproduzierbaren Haltepunkt aufweist. Er bedeutet nicht ein Stehenbleiben, aber doch eine vorübergehende Verzögerung der Abkühlung, also vermutlich eine in gewissen Grenzen divariante Umwandlung. Vielleicht tritt hier die von Kracek und Mitarbeitern[8]) angeführte, unter besondern Umständen sich bildende Zwischenmodifikation II auf. Ein Einfluß der Ameisensäure oder des Wasserdampfs auf diese zweite Umwandlung ist ebenfalls nicht zu bemerken.

2. Kaliumperchlorat. Kaliumperchlorat hat einen Umwandlungspunkt kalt-rhombisch ⇌ kubisch-flächenzentriert-heiß bei 300—310°[9]). Unsere Versuche wurden in derselben Weise wie beim Natriumsulfat vorgenommen; das Präparat war in üblicher Weise durch Ausfällen aus KOH mit $HClO_4$ gewonnen worden. Während in einer Beschickung Hysteresen von etwa 9° und dementsprechend bei den Abkühlungskurven der einer Unterkühlung mit nachherigem Temperaturanstieg entsprechende Verlauf des Umwandlungszackens gefunden wurde, zeigte eine zweite, sorgfältiger bereitete Füllung keinerlei Hysterese und normalen Verlauf des Zackens. Kurven mit Ameisensäurebehandlung unterschieden sich in nichts von vorher oder nachher aufgenommenen Kurven in Luft (Umwandlungspunkt 304° C).

Um zu sehen, wie weit diese Autonomie der Umwandlung geht, wurde auch ein Versuch in übergeleitetem Bromwasserstoffgas ausgeführt. Hierbei zeigte sich eine Erniedrigung des Umwandlungspunktes auf 298°, die aber auch im Luftstrom erhalten blieb. Sie erklärt sich leicht dadurch, daß nach dieser Behandlung Bromid analytisch nachgewiesen werden konnte.

Versuche, die wir anstellten, um die Umwandlungen von Natriumnitrat und von Bariumperchlorat in derselben Weise zu untersuchen, führten zu so unreproduzierbaren Verzögerungen schon in Luft, daß Vergleichsmessungen nicht durchführbar waren.

3. Thallium(I)jodid. Es ist bekannt, daß Salze, in denen der Bindungstyp wegen Ionendeformation dem homöopolaren angenähert ist, wegen der zur Umwandlung erforderlichen Lösung von Bindungen geringere Umwandlungsgeschwindigkeiten aufweisen als reine Ionensalze. Wir haben deshalb das Thallium(I)jodid in den Kreis der Untersuchungen gezogen. Bei tiefer Temperatur ist die gelbe Modifikation mit einem rhombischen Schichtengitter stabil; bei etwa 170° geht sie enantiomorph in die rote, kubische vom Zäsiumchloridtyp über[10]).

Wir benutzten drei Präparate, ein durch Fällung in der Hitze vor vielen Monaten erhaltenes, ein aus diesem durch Umkristallisation aus der halben zur Lösung ausreichenden Menge Wasser erhaltenes und ein frisch in der Wärme gefälltes. Bemerkenswertere Unterschiede traten nicht auf.

Die Umwandlung gelb-rot wurde, wie bisher, differentialthermometrisch beobachtet und findet in allen Fällen sehr rasch, wenn auch erst nach Überhitzungen auf 198—247°, statt. Ein Einfluß der Ameisensäure konnte nicht festgestellt werden, weder auf die Geschwindigkeit noch die Einsatztemperatur der Umwandlung. Die Rückumwandlung rot-gelb dagegen zeigte außerordentlich große Hysteresen. Meist konnten erst nach Kühlung auf etwa 60° C die ersten gelben Inseln in der roten Masse beobachtet werden, und erst nach vielen Stunden war bei Zimmertemperatur die ganze Masse gelb geworden. Auch auf dieses Verhalten hatte fortwährendes Durchleiten von Ameisensäuredampf bei den höheren Temperaturen keinen Einfluß.

A. Benton und R. Cool[11]) berichten ebenfalls, daß die Umwandlung gelb-rot ohne wesentliche Verzögerungen verlaufe, die Rückumwandlung dagegen erheblich gehemmt ist. Nur sind bei ihnen die Umwandlungen, wohl wegen der größeren verwandten Mengen, beide durchweg rascher als bei uns: Sie finden die Umwandlung gelb-rot schon bei 174° meßbar (wir bestenfalls bei 198°), und die Rückumwandlung bei 131° in 20 Minuten vollzogen, während wir oberhalb 60° auch nach langem Warten nie eine Gelbfärbung beobachteten.

Die angeführten Autoren geben weiter an, daß Stickstoff und Kohlendioxyd ohne Einfluß auf die Geschwindigkeiten sind. Nachdem wir dasselbe für Ameisensäure gefunden hatten, versuchten wir, ob mit schärferen Mitteln ein Einfluß der Gasphase, sei es auch einer nicht katalytisch reagierenden, zu erreichen ist. Wir stu-

[8]) F. O. Kracek und Mitarbeiter, J. physic. Chem. **33**, 1281, 1304 (1929); **34**, 188, 1741 (1930).

[9]) K. A. Hofmann und W. Ilge, Z. Kristallog. **75**, 45 (1930); H. Braekken und L. Harang, Z. Kristallogr. **75**, 540, 544 (1930).

[10]) Gmelins, Handb. d. anorg. Chemie, herausgeg. v. d. Dtsch. Chem. Ges., Syst. Nr. 38 (Tl) (Berlin 1940), 317.

[11]) A. Benton und R. Cool, J. physic. Chem. **35**, 1769 (1931).

dierten hierzu die Umwandlung in einer Atmosphäre von Chlorwasserstoffgas, erhalten durch einen durch rauchende Salzsäure streichenden Luftstrom. Für die Umwandlung gelb-rot ergaben sich keine Änderungen, die Umwandlung rot-gelb aber blieb nach dieser Behandlung völlig aus. Weder Durchleiten reiner Luft, noch Erwärmen auf Temperaturen zwischen Zimmertemperatur und dem Umwandlungspunkt, noch Behandlung mit ammoniakbeladener Luft vermochten die Rückumwandlung einzuleiten, und erst nach vielen Tagen bei Zimmertemperatur zeigten sich die ersten gelben Flecken. (Ammoniak allein hat vielleicht einen leicht beschleunigenden Einfluß auf die Rückumwandlung.) Chlorwasserstoff stabilisiert demnach die rote Form bei Zimmertemperatur. In dieser Beziehung ist interessant, daß Herr J. Pechlivanidis in unserem Laboratorium eine solche Stabilisierung der roten Form auch bei Umkristallisation aus Lösung durch gewisse organische Lösungsgenossen auffinden konnte, worüber wir in anderem Zusammenhang berichten werden.

B. Doppelte Umsetzungen.

1. $BaO + CuSO_4 \rightarrow BaSO_4 + CuO$. Die Umsetzung von Kupfersulfat mit Bariumoxyd ist eine der von Hedvall[12]) untersuchten Reaktionen im festen Zustand, die sich am Platzwechselpunkt des Bariumoxyds, nämlich bei 345° C, mit stark exothermer Wärmetönung vollzieht. Dem entspricht in unserer Anordnung ein plötzlicher und starker Ausschlag des Differenzgalvanometers, meist über dem Meßbereich von 50° hinaus. Oft erzeugt die plötzliche thermische Ausdehnung und das Entweichen der Gasmasse ein pfeifendes Geräusch, so daß die ganze Erscheinung einer Explosion oder Verpuffung nicht unähnlich ist. Als charakteristisch für die Reaktionsgeschwindigkeit sehen wir mit Hedvall die scharf bestimmbare Temperatur des Beginns dieser Selbsterhitzung an, die ja nicht eine thermodynamische Übergangstemperatur, sondern der Punkt ist, wo die Reaktionsgeschwindigkeit in den beobachtbaren Bereich eintritt. Wir finden die in Tabelle I wiedergegebenen Werte.

Tabelle I. Reaktionsbeginn $BaO + CuSO_4$.

Mit BaO aus $Ba(NO_3)_2$ in Luft:	366°	355°
Mit BaO purissimum in Luft:	345°	343°
Desgleichen in Äthanol:	280—290° (explosionsartig)	
Desgleichen in Methanol:	272°; bei 322° „Explosion".	

Die Alkoholatmosphären sind luftfreie Dämpfe von 1 Atmosphäre Druck. Wir sehen hier zum erstenmal einen ganz deutlichen und starken Einfluß: Die Reaktionstemperatur wird von der Platzwechseltemperatur des Bariumoxyds um 60—70° erniedrigt.

Leider ist es aber sicher, daß hier die Einwirkung der Alkohole keine rein katalytische ist — oder, wie wir auch sagen können, daß die Einwirkung der festen Phasen auf die Alkohole keine rein katalytische ist. Denn im Gegensatz zu den in Luft ausgeführten Versuchen, die ein schwarzes Produkt liefern — CuO —, war das Produkt der Alkoholversuche rot gefärbt. Es ist also eine Reduktion der Kupferkomponente (zu Cu oder Cu_2O) eingetreten, und wir halten für die wahrscheinlichste Deutung deshalb die, daß durch diese Reduktion ein Platzwechsel in der Kupfersulfatkomponente bei viel tieferen Temperaturen hervorgebracht wird, als er an sich in der Bariumoxydkomponente einträte. Nach Hedvall ist ja immer die tiefere der beiden Platzwechseltemperaturen hinreichende Bedingung für den Umsatz. Von einer gekoppelten Katalyse darf man dann freilich nicht sprechen, da ja beide Teile des Systems, der feste und der gasförmige, chemisch aufeinander einwirken.

2. $BaO + ZnSO_4 \rightarrow BaSO_4 + ZnO$. Aus diesen Gründen untersuchten wir nunmehr die entsprechende Reaktion mit Zinksulfat, bei dem eine solche Reduktion nicht möglich ist. Nach Hedvall liegt auch hier die Reaktionstemperatur wieder bei der Platzwechseltemperatur des Bariumoxyds, nämlich bei 340° C. Wir finden hier unter Verwendung großer Mengen, die zu erheblicher Temperatursteigerung — Verpuffung — führen, zunächst die in Tabelle II angegebenen Einsatztemperaturen.

Tabelle II. Reaktionsbeginn $BaO + ZnSO_4$.

In Luft:	372	348	345	358	366	Mittel: 358°
In Äthanol:	295	345	323	328		Mittel: 325°
In Azeton:	340					Mittel: 340°
In Benzol:	364	365				Mittel: 365°

Dies zeigt zunächst roh, daß Alkohol die Reaktionstemperatur wieder deutlich herabsetzt, Azeton noch eben merklich und Benzol gar nicht. (Azeton und Benzol wurden vergleichend untersucht, weil sie zwar eine reduzierende und stark adsorbierbare Atmosphäre schaffen, aber keiner katalytischen Zersetzung unterliegen.)

Um in diesem Falle der Einwirkung des Alkohols näher zu kommen, haben wir in der Folge unter Verwendung kleinerer Mengen in ein und demselben Versuch gleichzeitig den Verlauf der Blocktemperatur, der Temperaturdifferenz, der (konstant gehaltenen) Alkoholströmung und der Zersetzungsgeschwindigkeit verfolgt. Die letztgenannte wurde an dem entwickelten Gasvolumen (Äthylen) in einer kleinen pneumatischen Wanne

[12]) Siehe Fußnote 1.

Tabelle III. Festreaktion und Gasreaktion im System $BaO—ZnSO_4—C_2H_5OH$.

Versuch-Nr.	festes Substrat	Temperatur der ersten Abweichung der Diff.-Galv.	Temperatur der raschesten Bewegung des Diff.-Galv.	Größte Abweichung der Diff.-Galv.	Temperatur der minimalen Gasentwicklung	Aktivierungswärme der Gasentwicklung kcal/Mol
78	$BaO—ZnSO_4$	306	329	>32°	?	55
79	desgleichen	307	315	>22°	305	55
84	desgleichen	308	333	24°	303	46
86	desgleichen	315	338	24°	?	46
85	$BaSO_4—ZnO$	—	—	0	—	23
80	BaO	—	—	—	—	29
81	desgleichen	272	280—320	14°	315	36
82	$ZnSO_4$	323	334	1,4°	—	36
83	desgleichen zweites Mal	—	—	0	—	—

abgelesen. Solche Versuche wurden für das äquimolekulare Gemisch sowie auch für seine Komponenten einzeln durchgeführt, zum Teil auch an derselben Probe nach ihrer Abreaktion wiederholt. Die wichtigsten Ergebnisse sind in Tabelle III zusammengestellt.

Diese Methode der stetigen Beobachtung liefert in der Temperatur der ersten Abweichung des Differenzgalvanometers niedrigere Werte für den Reaktionsbeginn — um 309° — als die mehr summarische Beobachtung der Verpuffung, die etwa mit der raschesten Bewegung des Galvanometers zusammenfällt (siehe Tabelle II). Bemerkenswert ist nun, daß die Äthylenentwicklung bei der ersten Einsatztemperatur, wo durchgemessen, ein Minimum durchläuft. Da dies an sich den Gesetzen der chemischen Kinetik widerspricht, muß es so gedeutet werden, daß vor Einsetzen der Festreaktion ein steigender Teil des zugeführten Alkohols nicht katalytisch gespalten, sondern von einer Komponente des festen Reaktionsgemisches aufgenommen wird. Die Versuche mit den einzelnen Komponenten (Nr. 81 und 82) zeigen nun, daß tatsächlich Bariumoxyd in dem fraglichen Bereich, nämlich unterhalb der Einsatztemperatur, in exothermer Reaktion Alkohol aufnimmt und so ein ähnliches Minimum der Zersetzung erzeugt. Vermutlich wird vorübergehend ein Alkoholat gebildet. Zinksulfat zeigt den Effekt nur in ganz geringem Maße und erst oberhalb der Einsatztemperatur. Das abreagierte Gemisch (Nr. 85) zeigt, wie zu erwarten, weder das Minimum der Gasentwicklung noch einen thermischen Effekt.

Endlich wurden die scheinbaren Aktivierungswärmen der Gasreaktion gemessen, freilich, der Versuchsanordnung entsprechend, nicht mit großer Genauigkeit. Sie erhielten für alle nicht in sich reagierenden Präparate Werte zwischen 23 und 36 kcal/Mol, wie man sie für diese Reaktion erwarten wird. Bei Reaktion im festen Zustand erscheinen sie stark überhöht, weil hier nicht nur die wirkliche Reaktionsgeschwindigkeit, sondern die Gasaustreibung infolge Überhitzung des Reaktionsraums mitgemessen wird. (Dieser Umstand verbietet zu entscheiden, ob vielleicht außerdem ein echter Hedvall-Effekt während der Umsetzung auftritt.)

Die Versuche zeigen also, daß hier wiederum die Beschleunigung der Reaktion im festen Zustand nicht ein rein katalytischer Vorgang ist, sondern auf der nicht katalytischen Reaktion eines Partners — diesmal des Bariumoxyds — mit dem Gas beruht. Diese Reaktion ruft offenbar genügenden Platzwechsel im Bariumoxyd schon bei 309° statt bei 340° hervor. Die geringe Herabsetzung, die Azeton hervorbringt, ist dann vermutlich durch eine ähnliche Reaktion zu deuten, während Benzol, das auch zu dieser nicht fähig ist, gar keinen Einfluß ausübt.

C. Kristallisation — Verglimmen von Eisenoxydhydrat.

Nach J. Böhm[13]) sowie H.W. Kohlschütter und F. Spiess[14]) besteht das „Verglimmen" bestimmter Eisen(III)oxydhydratpräparate aus einer mehr oder weniger plötzlich einsetzenden Kristallisation von α-Eisen(III)oxyd während der Entwässerung des Hydrats. Die Größe und Temperaturlage der damit verbundenen starken Temperaturerhöhung hängt nach den vorliegenden Beobachtungen sehr von den Herstellungsbedingungen des Hydrats ab. Bei einer so subtilen Strukturempfindlichkeit war wohl eine Beeinflussung durch eine offenbar so sanfte Einwirkung, wie eine katalytische Gasreaktion, denkbar.

Wir stellten in Anlehnung an Kohlschütter und Spiess verglimmende Eisenhydroxyde durch topochemische Umsetzung festen Eisen(III)-sulfats mit konz. oder 2 n Ammoniak, Trocknen mit Azeton und Äther und bei 100° im Vakuum

[13]) J. Böhm, Z. anorg. Chem. **149**, 217 (1925).
[14]) H.W. Kohlschütter und F. Spiess, Z. anorg. allg. Chem. **236**, 165 (1938).

her. (Es sei hier bemerkt, daß es uns mangels gut kristallisierter Sulfatproben schwierig war, gut verglimmende Hydroxyde zu erhalten.) Als katalytische Reaktion, die wohl einen intermediären Eingriff in die feste Phase mit sich bringen sollte, wählten wir die Oxydation von Alkohol mit Luftsauerstoff, indem wir einen Luftstrom durch eine Waschflasche mit Alkohol von 18—20° und dann über das Präparat streichen ließen. Der Partialdruck des Alkohols ist unter diesen Bedingungen (<44 mm) kleiner als $^1/_3$ des Sauerstoffdrucks der Luft, so daß eine oxydierende Atmosphäre gewahrt bleibt und eine bleibende Reduktion des Katalysators durch den Alkohol vermieden wird. Das tatsächliche Auftreten der Alkoholoxydation wurde qualitativ an der Trübung vorgelegten Kalkwassers bewiesen.

Unsere Präparate zeigten die Erscheinung des „Verglimmens", d. h. in unserer Anordnung eine plötzliche Abweichung des Differenzgalvanometers in Richtung auf innere Überhitzung, bei Temperaturen zwischen 320 und 340°, jedoch jeweils unabhängig davon, ob die Beobachtung in Luft oder an einer zweiten Probe desselben Vorrats in Alkohol—Luftgemisch vorgenommen wurde. In einigen Fällen, wo eine frühere Reaktion aufzutreten schien, konnte sie unschwer als Wärmetönung der Gasreaktion erkannt werden, da sie dann auch an dem schon verglommenen Präparat in derselben Temperaturspanne auftrat und überdies nicht, wie die Verglimmung, wieder zurückging.

D. Zersetzung von Silberoxyd.

Die Reaktion

$$2\,Ag_2O \rightarrow 4\,Ag + O_2$$

ist (im Gegensatz zu den vorher angeführten Reaktionen mit Ausnahme der Umwandlungen nach heiß) endotherm und muß daher bei ihrem Einsetzen nicht eine Umkehr des Differenzgalvanometers von innerem Nachhinken beim Aufheizen zu innerer Überhitzung, sondern nur eine vorübergehende Vergrößerung des Nachhinkens bewirken. Außerdem ist sie reversibel und sollte bei einer bestimmten, thermodynamisch gegebenen Temperatur eintreten (um 300°). Da aber sowohl das Silberoxyd als auch das daraus entstehende Silber in aktiven Zuständen erhöhter freier Energie auftreten können[15]) und werden, so ist es durchaus denkbar, daß diese Temperatur durch aktivierende oder desaktivierende Einflüsse von seiten einer gleichzeitig verlaufenden Gaskatalyse auf- oder abwärts verschoben werden kann. Überdies können aus kinetischen Gründen Übersättigungen eintreten, die das tatsächliche Einsetzen der Reaktion weiterhin verzögern werden.

Als katalytische Gasreaktion wählten wir wiederum die Oxydation von Alkohol durch Luftsauerstoff zu Kohlendioxyd und Wasserdampf, die, wie wir feststellten, am Silberoxyd glatt, nicht aber am entstandenen Silber verläuft. Ihr Mechanismus scheint demnach, wie zu erwarten, in einer intermediären Oxydreduktion des Silberoxyds zu bestehen, und dies erhöhte die Aussichten auf eine Beeinflussung der Zersetzungstemperatur. Wir haben allerdings nur nach groben Effekten in dieser Richtung gesucht.

An verschiedenen, durch Ausfällung aus Silbernitratlösung in der Kälte mit Natronlauge, Waschen und Trocknen bei 100° gewonnenen Proben konnten wir jedoch nie eine deutliche Differenz der Zersetzungstemperatur in Luft (Probe a: 358°; Probe b: 358°, 347—353°) und im reagierenden Alkoholgemisch (Probe a: 353°, 356°; Probe b: 350°, 367°) feststellen, obgleich die Gaskatalyse schon bei 310° deutlich einsetzte und bis zum Zersetzungspunkt zunahm. Ob bei genauerer Untersuchung feinere Effekte aufgefunden werden können, bleibe dahingestellt.

Schluß.

Zusammenfassend müssen wir feststellen, daß weder isomorphe Umwandlungen, noch doppelte Umsetzungen, Zersetzungen und Kristallisationen in fester Phase durch gleichzeitig an der Oberfläche des betreffenden Stoffsystems verlaufende katalytische Gasreaktionen in ihrem Ablauf, besonders in der Temperatur ihres Merkbarwerdens, beeinflußt werden.

Mit dem nötigen Vorbehalt, dem selbstverständlich jedes negative Versuchsresultat hinsichtlich seiner Allgemeingültigkeit ausgesetzt ist, wird man daraus schließen dürfen, daß die Auflockerungsstruktur der die Umsetzung im festen Zustand auslösenden Zentren von so starrer Natur ist, daß sie durch die vermutlich an denselben Zentren deformiert adsorbierten Substratmolekeln nicht oder nicht bleibend verändert wird. Dem entspricht, daß dort, wo wir Beeinflussungen finden, nämlich bei dem Einfluß von Alkohol auf die Umsetzungen von Bariumoxyd mit Zink- oder Kupfersulfat, eine echte chemische Reaktion des Gases mit der einen oder andern Komponente nachgewiesen werden konnte, die natürlich einen völligen Umbau auch eines starren Zentrenaufbaus bedeutet.

Es ist wohl zu beachten, daß unsere Ergebnisse und Vermutungen nur die Endphase der Reaktionen im festen Zustand, also den Ablauf betreffen, der durch die Reaktionsgleichung zum

[15]) G. F. Hüttig, Handbuch der Katalyse, herausgegeben von G.-M. Schwab, Band VI (Berlin), S. 318ff.

Ausdruck gebracht wird. Über vorbereitende Zwischenstadien und über die verschiedenen Perioden der Vorreaktion, wie sie uns G. F. Hüttig[16]) gelehrt hat, insbesondere Abdeckungs-, Oberflächendiffusions- und Volumdiffusionsvorgänge, können und wollen wir keine Aussage machen. Vielleicht werden diese vorbereitenden Stadien, wie eingangs schon aufgeführt, durch die gleichzeitige Gaskatalyse auf engere Temperaturintervalle zusammengedrängt oder auch in anderen Fällen auf weitere ausgedehnt; die Temperaturlage der endgültigen Umsetzung zu den Endprodukten ist aber dann offenbar von der Dauer der vorhergegangenen Stadien unabhängig und autonom hinsichtlich der sie beeinflussenden Zentrenverteilung.

Zusammenfassung.

Die katalytische Spaltung der Ameisensäure an Natriumsulfat und Kaliumperchlorat hat keinen Einfluß auf die sehr große Umwandlungsgeschwindigkeit dieser Salze beim Umwandlungspunkt, ebensowenig auf die Umwandlungen des Thallium(I)jodids.

Die sehr verzögerte Umwandlung heiß-kalt des Thalliumjodids kann durch Behandeln mit Chlorwasserstoffgas weiterhin irreversibel verzögert werden.

Die Einsatztemperatur der Reaktion BaO + $CuSO_4$ wird durch die gleichzeitig katalysierte Zersetzung von Äthanol von 345° auf etwa 280° herabgesetzt, die der Reaktion $ZnSO_4$ + BaO von 340° auf 305°. Im ersten Fall findet dabei eine Aktivierung der Kupferkomponente durch Reduktion, im zweiten eine solche der Bariumkomponente durch Bindung des Alkohols statt.

Das Verglimmen von Eisen(III)oxydhydrat und die Zersetzung von Silberoxyd werden durch eine gleichzeitig katalysierte Oxydation von Äthanol mit Sauerstoff nicht beeinflußt.

Es wird vermutet, daß die Reaktionszentren des festen Zustands zu starr sind, um durch Gaskatalyse verändert zu werden.

* * *

Wir haben an dieser Stelle den Herren Prof. Dr. G. Matthäopoulos und Dr. K. Makris von Herzen zu danken, die durch die unserem Laboratorium gewährte großzügige Gastfreundschaft in ihren Institutsräumen die Durchführung der Untersuchung ermöglicht haben. Herrn Prof. G. F. Hüttig danken wir für wertvolle Diskussionen.

[16]) G. F. Hüttig, l. c.

Aus dem Laboratorium für Ultraschall des Zentrallaboratoriums und dem Laboratorium für Übermikroskopie der Siemens & Halske AG., Berlin, sowie aus der Medizinischen Universitätsklinik, Heidelberg.

Über das Verhalten histologischer Suspensionen im Ultraschallfeld.

Von R. Pohlman und C. Wolpers (Berlin).

(Eingegangen am 25. Juli 1944)

Die Frage, in welcher Weise ein hochfrequentes Schallfeld auf Suspensionen, kolloide Lösungen und Emulsionen einwirkt, ist in zahlreichen Arbeiten untersucht worden. In Suspensionen tritt bei entsprechender Schallintensität eine weitere Verkleinerung der dispergierten festen Teilchen ein. Haben sie nicht kugelförmige Gestalt, so kommt außerdem eine Richtwirkung hinzu. Beide Effekte lassen sich bis zu sehr kleinen Teilchengrößen, hinab bis zu den Kolloiden verfolgen, bei denen Depolymerisation erfolgt und die akustische Ausrichtung zur optischen Doppelbrechung führt. Bei den Emulsionen fällt naturgemäß die Richtwirkung fort. Statt dessen zeigen sich einander widersprechende Erscheinungen, nämlich einerseits die weitere Zerkleinerung, also Emulsionsverfeinerung, andererseits eine Emulsionsvergröberung durch Koagulation. Unter welchen Bedingungen der erste, unter welchen der zweite Effekt eintritt, soll an dieser Stelle nicht näher untersucht werden. Uns soll eine besondere Art von Suspensionen beschäftigen, die bisher in der Literatur fast keinerlei Beachtung gefunden haben, die histologischen Suspensionen, also in Flüssigkeit feinst verteilte Bestandteile menschlicher, tierischer oder pflanzlicher Gewebe mit ihren Zellen, Fasern und Fibrillen. Eine Untersuchung derartiger Suspensionen im Ultraschallfeld wird von mannigfachen Gesichtspunkten aus interessant sein: Einerseits stehen solche Gewebeaufschwemmungen größenordnungsmäßig auf einer Zwischenstufe zwischen den üblichen, verhältnismäßig grobteiligen Suspensionen und den kolloiden Lösungen, so daß sich die Ultraschallwirkungen in ihren Einzelheiten noch elektronen-

mikroskopisch gut verfolgen lassen, andererseits ist zu erwarten, daß die Dispergierung sich eventuell schon für das bloße Auge, etwa durch Eintrüben der Lösung, die Aggregation durch Ansammeln und Verfilzen von Fibrillen bemerkbar machen können. Die Vorgänge, die sich in kolloiden Lösungen langkettiger Moleküle abspielen, werden gewissermaßen in den Bereich des Beobachtbaren gerückt.

Außerdem ergeben sich zahlreiche Brücken zu dem ultraschall-medizinischen Gebiet. Man wird die Resistenz der einzelnen Gewebe gegenüber der Ultraschallstrahlung, ihre Empfindlichkeit gegen derartige Einwirkungen kennenlernen. Diese Kenntnisse dürften von Interesse sein für eine erweiterte Anwendung ultraschalltherapeutischer Behandlungsmethoden[1]). Da man den Gewebezerfall leicht an einer Eintrübung der Suspensionsflüssigkeit erkennt, wird man unschwer die nach orientierenden Versuchen sicher spezifische Ultraschallgrenzenergie für den Zerteilungsvorgang bestimmen können. Ob diese Grenzenergie wiederum für pathologisches und nichtpathologisches Gewebe verschieden ist und ob solche Festigkeitsmessung zu diagnostischen Zwecken benutzt werden kann, können nur eingehende Versuche lehren. Alle diese Überlegungen eröffnen ein weites Arbeitsgebiet, auf das die vorliegende Arbeit nur hinweisen soll. Die letztgenannte Frage der Grenzenergiebestimmung soll an dieser Stelle nicht behandelt werden, da hierzu eine genaue Kenntnis der effektiv abgestrahlten Schalleistung und ein Gerät erforderlich ist, das nicht nur derartige Suspensionen, z. B. auch für übermikroskopische Untersuchungen (s. u.), leicht herzustellen, sondern auch die wirklich abgestrahlte Schalleistung an einem Meßinstrument abzulesen gestattet, so daß größere Meßreihen an verschiedenen Geweben ohne Schwierigkeit durchgeführt werden können. Die vorliegende Arbeit soll sich lediglich damit befassen, grundlegend an einer einzigen wichtigen histologischen Suspension das Verhalten bei zwei verschiedenen Frequenzen zu studieren und zu untersuchen, ob und wie weit sich die zum Teil recht merkwürdigen Erscheinungen überhaupt verstehen und theoretisch deuten lassen. Als eine derartige Suspension wurden in Wasser suspendierte Kollagenfibrillen gewählt, jene wesentlichsten Bauelemente, durch die menschliche und tierische Organismen zusammengehalten werden.

Endlich ergibt sich noch aus dieser Untersuchung und der schalltechnischen Beherrschung der Dispersions- und Aggregationsvorgänge eine neue Möglichkeit der elektronenmikroskopischen Präparationstechnik. Da die Durchdringungsfähigkeit der Elektronenstrahlen sehr gering ist, ist man gezwungen, in der Übermikroskopie mit Schichtdicken zu arbeiten, die sich mittels der üblichen Schnittmethoden der lichtmikroskopischen Histologie nicht mehr herstellen lassen. Wolpers[2]) hat daher die dispergierende Wirkung des Ultraschalls auf histologische Schnittsuspensionen zur Herstellung elektronenmikroskopischer Präparate benutzt.

Bei der Methode der Ultraschalldispergierung, die zunächst mit einem normalen Mikrotom einen möglichst feinen Gewebeschnitt herstellt und diesen dann kräftigen Ultraschallschwingungen aussetzt, geht die ursprüngliche Lagerung der gröberen Gewebselemente selbstverständlich weitgehend verloren, auch werden mechanisch empfindliche Gewebeteile, wie z. B. das Zellprotoplasma, zerstört. Da aber zur Zeit für die Entwicklung einer elektronenmikroskopischen Gewebsforschung die Analyse der Elementarbausteine wichtiger ist als das Studium des Gesamtgefüges, besitzt diese Schnitt-Schall-Präparationsmethode einen verhältnismäßig weiten Anwendungsbereich.

Um das Verhalten derartiger histologischer Suspensionen im Schall- und Ultraschallfeld zu untersuchen, wurden die Versuche bei zwei weit auseinander liegenden Frequenzen, nämlich bei 7,5 kHz und 350 kHz vorgenommen. Die Intensität war bei beiden Frequenzen ungefähr gleich, nämlich etwa 4 Watt/cm². Die Frequenz von 7,5 kHz wurde von einem magnetostriktiven Schallgeber erzeugt, dessen Nickelrohr ständig von Kühlwasser durchströmt wurde, so daß auch bei langer Schalldauer die Temperatur in den Objektgefäßen nie 30° C überschritten hat. Als Objektgefäß diente ein 25 cm³ Becherglas. In die Schnittsuspension wurde der stets vorher gereinigte Strahlungskopf (Durchmesser 19 mm) direkt eingetaucht.

Die Versuche bei 350 kHz wurden mit einem piezoelektrischen Schallgenerator durchgeführt. (Fabrikat Siemens-Schuckert), bei dem als schallführendes Medium Öl verwendet wurde. Die Quarzhalterung und das Öl wurden von einem Gefäß umschlossen, das ständig gekühlt wurde. Trotzdem stieg in dem Objektgefäß, welches hier ein Reagenzglas war, die Temperatur nach 2 Minuten Schalldauer auf 40° und nach 10 Minuten auf 60° C. Durch die Wand des

[1]) R. Pohlman, R. Richter und E. Parow, Dtsch. med. Wschr. **1939**, Nr. 7, 251; R. Pohlman, Physik. Z. **40**, 159 (1939); H. Florstedt und R. Pohlman, Z. exper. Med. **107**, 212 (1940); R. Pohlman, Forsch. u. Fortschr. **15**, 187 (1939); E. Parow, Z. ärztl. Fortbildg **39**, 362 (1942); H. G. Scholtz, Dtsch. med. Wschr. **1942**, Nr. 36, 888.

[2]) C. Wolpers, Klin. Wschr. **1943**, 624; Virchows Arch. **312**, 292 (1944); Klin. Wschr. **1944** (im Druck); Dtsch. med. Wschr. **1944**, 435.

Reagenzglases, das in die Mitte des entstehenden Ölsprudels gehalten wurde, haben wir Schnittstücke, die mit einem Gefriermikrotom in einer Dicke von ca. 1,5 μ hergestellt waren, mit Schall behandelt. Bestrahlt wurden osmiumfixierte Rindersehnen, in denen die Kollagenfibrillen, die elektronenmikroskopisch eine kompliziert gebaute Querstreifung erkennen lassen (Wolpers, loc. cit.), längsparallel angeordnet sind. Als Suspensionsflüssigkeit diente destilliertes Wasser.

Um ein Bild von den Vorgängen zu vermitteln, die sich in einer derartigen Suspension im Schall- und im Ultraschallfeld abspielen, seien zunächst alle Erscheinungen beschrieben, die sich dem bloßen Auge darbieten; hernach gehen wir auf die licht- und elektronenmikroskopischen Befunde ein und auf die Deutung, die die Theorie den Vorgängen zu geben vermag.

Der hochfrequente Piezoschall lockert nach einer Einwirkungsdauer von 15 Sekunden die am Boden liegenden Mikrotomschnitte kräftig auf und trübt die überstehende Flüssigkeit stark durch isolierte Fibrillen, Zellbestandteile und Grundsubstanz. Nach 30 Sekunden ist der Bodensatz fast völlig gelockert, die Flüssigkeitstrübung ist sehr intensiv. Bei Bewegungen werden deutlich schlierenartige Strömungen sichtbar. Dieser Zustand ist für die elektronenmikroskopische Präparation, bei der nur die überstehende Flüssigkeit benutzt wird, als ideal zu bezeichnen. Nach 90 Sekunden wird die überstehende Flüssigkeit durchsichtiger, der ganze Vorgang scheint wieder rückwärts zu verlaufen. Deutlich ist das Auftreten feinster Flöckchen, also eine Suspensionsvergröberung, eine Aggregation zu erkennen. Nach 150 Sekunden findet man im Bodensatz neben völlig gelockerten Faserwolken ein festes, walzenförmiges Gebilde, welches infolge eingeschlossener Luftblasen gelegentlich auch an der Flüssigkeitsoberfläche schwimmt. In der Flüssigkeit, die sich fast ganz aufgeklärt hat, sind nur noch einzelne Flöckchen zu sehen. Nach 10 Minuten ist die Flüssigkeit völlig klar, als Bodensatz findet man neben einzelnen Flöckchen lediglich jenes walzenförmige, graue, gewölleartig geformte Gebilde.

Die Kollagenfibrillen sind relativ starre, sehr lange und schmale, fädige Gebilde. Lichtmikroskopisch wird deutlich, daß die Kollagenfibrillen nach 90 Sekunden hochfrequenter Schalleinwirkung nicht einfach aggregiert sind, sondern durch innige Verfilzungen und Verwicklungen jene Flöckchen bilden. Dieser Prozeß schreitet fort, bis nach 10 Minuten fast das gesamte, zunächst gelockerte und isolierte Schnittmaterial sekundär zu jenem immer größer werdenden, walzenförmigen Fibrillenknäuel zusammengewickelt ist. Elektronenmikroskopisch ist das Anfangsstadium dieses mechanischen Wickeleffektes an häufig zu beobachtenden Knickungen und verfilzten Lagerungen der Fibrillen zu erkennen (Fig. 1).

Bei dem niederfrequenten Magnetostriktionsschall verläuft die Dispergierung der Gewebeschnitte wesentlich maßvoller und ist daher befriedigender. Nie konnten wir eine völlige Auflockerung des Bodensatzes, aber auch nie den Wickeleffekt beobachten. Die ideale Dispergierung wird nach 90 bis 180 Sekunden erreicht. Weitere Schalleinwirkungen bis zu 40 Minuten bringen keine wesentlichen Verbesserungen, aber auch keine wesentlichen Verschlechterungen der Präparate. Die Auflockerung des Bodensatzes und das Zerschlagen der Zellbestandteile nimmt mit der Zeitdauer stetig zu. Nach niederfrequenter Schallbehandlung bewahren die Kollagenfibrillen ihren geraden oder nur leicht gekrümmten Verlauf (Fig. 2). Knickungen und Verfilzungen sind nicht zu beobachten.

Die mit niederfrequentem Schall hergestellten elektronenmikroskopischen Präparate sind meist sauberer als hochfrequente Schallpräparationen, bei denen die Dispergierung der Zellbestandteile so intensiv zu werden scheint, daß diese sich auch durch mehrfaches Waschen nur unvollkommen entfernen lassen. Die Kollagenquerstreifung kann dann elektronenmikroskopisch stellenweise nur unvollkommen abgebildet werden, da die feinzerteilten Eiweißmassen an der Fibrillenoberfläche haften bleiben und die Querstreifung verdecken (Fig. 1). Für die elektronenmikroskopische Präparationstechnik ist daher aus verschiedenen Gründen ein Schallgenerator mit niederer Frequenz einem solchen mit hoher Frequenz vorzuziehen. Um thermische Schädigungen an den Objekten zu vermeiden, ist eine zuverlässige Kühlvorrichtung unerläßlich. Die bei längeren Schalleinwirkungen zu erwartenden chemischen Objektschädigungen sind durch möglichst kurze Beschallungszeiten auf einem Kleinstwert zu halten.

Was sagt nun die Theorie zu diesen, bei verschiedenen Frequenzen so verschieden verlaufenden, zunächst merkwürdig anmutenden Vorgängen? Über das Verhalten von Suspensionen flächenhafter kleiner Teilchen im Ultraschallfeld hat Pohlman[3]) eine eingehende Theorie aufgestellt. Sie läßt sich weitgehend auf stäbchenförmige Teilchen übertragen und kann somit zur Deutung der geschilderten Erscheinungen herangezogen werden. Die wesentlichen Merkmale sind einerseits ein Ausrichten der Partikel, wobei sich die Längsdimensionen, bei Scheiben also die Scheibenebene, bei Stäbchen die Längsachse, parallel zu den Wellenfronten einzustellen suchen,

[3]) R. Pohlman, Z. Physik **107**, 497 (1937).

Fig. 1. Kollagenfibrillen aus Rindersehne.
Osmiumfixation. 3 Minuten Piezoschall (350 kHz). Wickeleffekt. 625/44. El.opt. 28 000 : 1. Gesamtvergrößerung: 50 000 : 1.

Fig. 2. Kollagenfibrillen aus Rindersehne.
Osmiumfixation. 3 Minuten Magnetostriktionsschall (7,5 kHz). 621/44. El.opt. 28 000 : 1. Gesamtvergrößerung: 50 000 : 1.

andererseits ein Wandern der Teilchen in die Knoten bzw. Bäuche der stehenden Welle. Nur eine solche braucht hier betrachtet zu werden, da das Objektglas ja an Luft mit einer praktisch 100proz. Reflexion grenzt. Pohlman prüft seine Theorie an feinsten, flachen, in Xylol suspendierten Metallteilchen von ca. 20 μ Durchmesser und 1,5 μ Dicke, die als starr angenommen werden können, und findet gute Übereinstimmung in bezug auf Wanderzeit, Ausrichtzeit und Schallleistung, die zur Ausrichtung erforderlich ist. Während dort zur Prüfung der Theorie natürlich physikalisch klar übersehbare Verhältnisse gewählt wurden, liegen hier die Bedingungen nicht so einfach, denn die sehr langen, fadenförmigen, zugfesten und biegsamen Kollagenfibrillen, deren Durchmesser sich etwa zu $6 \cdot 10^{-2}$ μ und deren Länge der Größenordnung nach zu 120 μ ergibt[4]), sind nicht mehr als starr anzusehen. Die Richtwirkung des Schallfeldes auf ein nicht kugelförmiges Teilchen beruht darauf, daß sich bei unterschiedlicher Dichte von Teilchensubstanz und Suspensionsflüssigkeit infolge der verschiedenen Trägheit eine Relativbewegung zwischen Teilchen und Flüssigkeit ausbildet. Diese relativ zum Partikel erfolgende pendelnde Strömung der Flüssigkeit erzeugt an ihren Rändern bzw. Enden Wirbel, die die Richtwirkung hervorrufen. Man überzeugte sich leicht, daß dieser Effekt quadratisch ist, d. h. daß trotz der alternierenden Flüssigkeitsbewegung ein gleichsinniges Drehmoment resultiert. An Hand dieser Erläuterungen können wir schon jetzt sagen, daß mangelnde Starrheit des Teilchens zu einer Verlängerung der Zeiten (Ausrichtzeit, Wanderzeit usw.) führen muß, da die Ränder bzw. Enden versuchen werden, nachzugeben und der jeweiligen Strömung auszuweichen, statt den Impuls und das Drehmoment starr auf das ganze Teilchen zu übertragen. Es wird also keinen Widerspruch mit der Theorie bedeuten, die absolut starre Teilchen voraussetzt, wenn die experimentellen Zeiten größer sind als sie vorhergesagt werden. Die Theorie gibt eben den Grenzfall für „ideal starre Kollagenfibrillen" an. Die Deformierbarkeit kann nicht berücksichtigt werden, da über die Starrheit einer isolierten Kollagenfibrille nichts bekannt ist. Ferner setzt die Theorie voraus, daß die Teilchen frei, unbehindert und unabhängig voneinander in der Suspensionsflüssigkeit schweben. Sie ist also erst für den zweiten Teil der Betrachtung anwendbar, wenn nämlich durch den Ultraschall bereits eine freie Fibrillensuspension geschaffen worden ist. Für den ersten Teil, die Dispergierung der Fibrillen aus den Sehnenfasern und den Aufbau der Suspension, führt die Betrachtung von Schmid und Mitarbeitern[5]) über das Zerreißen von Makromolekülen mit Ultraschall zum Ziel. Schmid zeigt, daß die Relativgeschwindigkeit V_r eines Teilchens von der Masse m bei der Kreisfrequenz ω und einem in der Flüssigkeit zur Wirkung kommenden Reibungskoeffizienten $\vartheta = 6 \pi r \eta$ (η Reibungskoeffizient der Flüssigkeit)

$$V_r = \frac{\frac{m\omega}{\vartheta}}{\sqrt{1 + \left(\frac{m\omega}{\vartheta}\right)^2}} V_0 \qquad (1)$$

ist, wenn V_0 die Absolutgeschwindigkeit der Flüssigkeit bedeutet. Für $\frac{m\omega}{\vartheta} \ll 1$ wird

$$V_r = \frac{m\omega}{\vartheta} V_0 \qquad (2)$$

und die Relativverschiebung

$$A_r = \frac{V_r}{\omega} = \frac{m V_0}{\vartheta}. \qquad (3)$$

Bei kolloiden Dimensionen wird sie so klein (10^{-12} cm), daß sie nicht die Molekulardepolymerisation erklären kann, d. h. die Massen sind so klein, daß sie praktisch die Schallschwingungen völlig mitmachen und somit kein Anlaß zum Zerreißen der Moleküle vorliegt.

Wohl aber kommt die volle Relativverschiebung zur Geltung, wenn man eine gegenseitige Behinderung annimmt, d. h. im Konzentrationsbereich der Gellösung arbeitet, wo tatsächlich die maximale depolymerisierende Wirkung des Ultraschalls beobachtet wird. Hier sind die Moleküle infolge ihrer hohen Konzentration ineinander verhakt und nicht mehr frei beweglich, so daß nunmehr die Reibungskräfte der um sie herumschwingenden Flüssigkeit voll zur Geltung kommen und das Molekül zerreißen. Man kann das nach Gleichung (3) auch so auffassen, daß die Kolloidmoleküle nicht mehr einzeln, sondern in ihrer verknoteten Gesamtheit als Masse auftreten. Für m ergibt sich demnach ein wesentlich größerer Wert und für A_r ebenfalls. Dieses Bild aber entspricht völlig den Anfangsbedingungen unseres Versuchs. Die Kollagenfasern hängen ja zu Beginn noch fest zusammen und werden somit durch die Reibungskräfte der schwingenden Flüssigkeit zerrissen. Setzt man nämlich die Werte

[4]) Die Längen, die natürlich außerordentlich schwanken, wurden als Mittelwert aus lichtmikroskopischen Bildern der unbeschallten Schnittsuspensionsteilchen gewonnen.

[5]) G. Schmid und O. Rommel, Z. physik. Chem. **185**, 97 (1939); Z. Elektrochem. **45**, 659 (1939); G. Schmid, Physik. Z. **41**, 326 (1940); G. Schmid und E. Beuttenmüller, Z. Elektrochem. **49**, 325 (1943).

ein, so folgt für die Masse einer Kollagenfibrille (r = Radius, l = Länge, ϱ_1 = Dichte[6])

$$m = r^2 \pi l \varrho_1 = 9 \cdot 10^{-12}\,\mathrm{cm^2}\,\pi \cdot 12 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm} \cdot 1{,}3\,\mathrm{g/cm^3} = 4{,}4 \cdot 10^{-13}\,\mathrm{g}. \quad (4)$$

Schätzt man den Reibungskoeffizienten ϑ wie G. Schmid nach der Stokes schen Beziehung ab, indem man sich die Fibrille aus aneinander gereihten Kugeln zusammengesetzt denkt, so ergibt sich nach den in (4) eingesetzten Maßen eine „Kettenlänge" von 2000, und es folgt

$$\vartheta = [6 \pi r \eta \cdot 2000] = 11{,}25 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{g\,s^{-1}}. \quad (5)$$

Die Reibungskraft R ergibt sich aus

$$R = \vartheta V_0 = \vartheta \sqrt{\frac{2J}{\varrho_0 c}}, \quad (6)$$

wobei für V_0 die Schallschnelle einzusetzen ist, so lange man sich die Fibrille im Verband festgehalten denkt. J bedeutet die Schallintensität, ϱ_0 die Dichte der Suspensionsflüssigkeit und c ihre Schallgeschwindigkeit. Bei den oben angegebenen 4 Watt/cm² = $4 \cdot 10^7\,\mathrm{erg\,s^{-1}\,cm^{-2}}$ folgt für $\varrho_0 = 1\,\mathrm{g/cm^3}$ und $c = 1{,}5 \cdot 10^5\,\mathrm{cm/s}$ in Wasser

$$R = [11{,}25 \cdot 10^{-4} \cdot 23] = 2{,}55 \cdot 10^{-2}\,\mathrm{dyn}. \quad (7)$$

Da nach Schmid bereits eine Kraft von etwa 10^{-4} dyn. der Größenordnung der chemischen C—C-Bindung entspricht, dürfte diese etwa 100mal so große Kraft durchaus genügen, mühelos die Fibrillen aus ihrem Verband zu lösen, was in der Tat ja auch der Fall ist.

Ist die Fibrille in Freiheit gesetzt, so geht der weitere Abbau nur noch sehr langsam oder gar nicht mehr vonstatten, da sie infolge ihrer geringen Masse der Bewegung der schwirgenden Flüssigkeit fast restlos folgt. Für die Reibungskraft R ist in Gleichung (6) statt V_0 nunmehr nach Gleichung (1) V_r einzusetzen und, da selbst bei unserer hohen Frequenz von 350 kHz $\frac{m\omega}{\vartheta} \ll 1$ ist, folgt

$$R = \vartheta V_r = m \omega V_0 = 2{,}2 \cdot 10^{5}\,\mathrm{dyn}. \quad (8)$$

Ob diese Kraft noch in der Lage ist, die Einzelfibrillen weiterhin abzubauen, ist schwer zu entscheiden. Es hat jedoch den Anschein, als ob es der Fall ist, da der elektronenmikroskopisch gemessene Mittelwert der Fibrillenlänge nach der Beschallung bei hoher Frequenz etwa 18 μ ergibt im Gegensatz zu Seite 109. Bemerkenswert ist jedoch, daß an dieser Stelle sich zum erstenmal die Frequenz bemerkbar macht! Die in den Versuchen benutzte tiefe Frequenz von 7,5 kHz steht zu der hohen von 350 kHz angenähert im Verhältnis 1:50. Sollte also ein weiterer Abbau erfolgen, so ist sicher, daß dieser bei der hohen Frequenz gemäß Gl. (8) um den Faktor 50 wirksamer sein muß als bei der tiefen. Dies würde den Versuchsergebnissen (siehe oben) in der Tat gut entsprechen.

Sind die Fibrillen in der Flüssigkeit suspendiert, so unterscheiden sich von nun ab die Vorgänge bei hoher und tiefer Frequenz ganz wesentlich voneinander. Betrachten wir zunächst das Verhalten der Suspension bei der hohen Frequenz von 350 kHz. Da es sich um freischwebende, hinreichend voneinander unabhängige, nicht kugelförmige Teilchen handelt, kann nunmehr die Theorie von Pohlman (loc. cit.) Anwendung finden.

Auf dünne, starre Scheiben, deren Umfang klein gegen die Wellenlänge λ ist, wird im Schallfeld ein mittleres Drehmoment $\overline{L}$

$$\overline{L} = -\frac{2}{3} \varrho_0 a^3 \sin 2\psi\, V_0^2 \left[\sin^2(\varkappa h)\, \frac{m_1 \left(1 + \frac{2}{5}(\varkappa a)^2 \cos^2\psi\right)}{m_1 + m_0 \left(1 + \frac{1}{5}(\varkappa a)^2\right)} - \frac{2}{15} \cos^2(\varkappa h)\, (\varkappa a)^2 \frac{I_1}{I_1 + I_0} \cos 2\psi \right] \quad (9)$$

ausgeübt. Hierin bedeuten ϱ_0 die Dichte des umgebenden Mediums, ϱ_1 die Dichte der Scheibensubstanz, a den Radius der Scheibe, V_0 die Geschwindigkeitsamplitude, $\varkappa = \frac{2\pi}{\lambda}$, h den Abstand vom Geschwindigkeitsknoten an gerechnet, $m_1 = a^2 \pi \varrho_1 t_1$ die Scheibenmasse, t_1 die Dicke, $m_0 = \frac{8}{3} \varrho_0 a^3$ die hydrodynamische Masse, $I_1 = \frac{1}{4} m_1 a^2$ das Trägheitsmoment der Scheibe im Vakuum, $I_0 = \frac{2}{15} m_0 a^2$ das hydrodynamische Trägheitsmoment.

Für Stäbchen gilt eine analoge Beziehung, nur daß an Stelle von a, $(\varkappa a)^2$ usw. die korrespondierenden Größen zu setzen sind, die uns hier jedoch nicht interessieren, da es uns lediglich auf die Vorzeichen ankommt. Der Abstand vom Knoten zum Bauch in einer stehenden Welle (nur eine solche kommt in Frage, siehe oben) ist $h = \frac{\lambda}{4}$. Es wird also im Schwingungsbauch

$$\sin^2(\varkappa h) = 1,\ \cos^2(\varkappa h) = 0, \quad (9a)$$

[6]) R. O. Herzog und H. W. Gonell, Ber. Dtsch. chem. Ges. Abt. B 58, 2228 (1925).

der zweite Ausdruck in der Klammer fällt fort, und das Drehmoment im Bauch wird negativ, d. h. die Richtwirkung verläuft in dem Sinne, daß sie den Winkel ψ zwischen Fortpflanzungsrichtung der ebenen Schallwelle und der Scheibennormale zu verkleinern sucht. Die Scheibe stellt ihre Ebene bzw. das Stäbchen seine Längsachse der Wellenfront parallel. Anders hingegen im Schwingungsknoten. Hier wird

$$h = 0 \text{ also } \sin^2(\varkappa h) = 0 \text{ und } \cos^2(\varkappa h) = 1. \quad (9\,b)$$

Der erste Ausdruck der Klammer verschwindet, und das Drehmoment im Knoten wird positiv, d. h. die Scheibenebene bzw. die Längsachse des Stäbchens stellt sich senkrecht zur Wellenfront ein.

Ist die Dichte der suspendierten Teilchen größer als diejenige der Suspensionsflüssigkeit, also $\frac{\varrho_0}{\varrho_1} < 1$, so findet infolge des Strahlungsdruckes ein Wandern der Teilchen zu den Bäuchen hin statt (bei $\frac{\varrho_0}{\varrho_1} > 1$ zu den Knoten). Die Teilchen führen um die Bäuche herum gedämpfte Schwingungen aus und erreichen sie jeweils nach einer Zeit $T/4$, die gegeben ist durch

$$T = \frac{\lambda}{V_0}\left[\frac{\left[\left(1-\frac{\varrho_0}{\varrho_1}\right)+c\left(\frac{\varrho_0}{\varrho_1}\right)\right]^2}{\left(1-\frac{\varrho_0}{\varrho_1}\right)\frac{c}{2}\frac{\varrho_0}{\varrho_1}}\right]^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{2}{\pi} K(k). \quad (10)$$

Hierin bedeutet λ die Schallwellenlänge, der Faktor c bei Scheiben das Verhältnis $\frac{8a}{3\pi t_1}$; bei Stäbchen tritt an diese Stelle das Verhältnis Länge/Durchmesser. $\frac{2}{\pi} K(k)$, ist das vollständige elliptische Integral mit dem Modul $k = \sin\frac{2\pi h}{\lambda}$, wobei h' der Abstand vom Bauch ist. Das Integral hat die Werte

$h' =$	0	$^1/_8\lambda$	$^1/_6\lambda$	$^1/_5\lambda$	$^1/_4\lambda$
$\frac{2}{\pi}K(k) =$	1	1,18	1,37	1,65	∞.

Setzt man in Gleichung (10) die einzelnen Werte ein, so ergibt sich für T etwa 4 sec, wobei starre und unbehinderte Teilchen vorausgesetzt sind. Experimentell zeigen sich die ersten Anzeichen einer Aufklärung der Flüssigkeit vom Zeitpunkt der maximalen Trübung an gerechnet nach etwa 20 ... 30 sec. Da sowohl die mangelnde Starrheit, wie oben bereits näher ausgeführt, als auch die zweifellos starke gegenseitige Behinderung während des Wanderns gleichermaßen im Sinne einer Verzögerung der Vorgänge wirken, dürfte die Diskrepanz im Rahmen der überhaupt nur möglichen rohen Abschätzung kaum verwundern. Es ergibt sich also folgendes Bild: Von dem Mikrotomschnitt werden die Kollagenfibrillen gemäß Gleichung (6) mit einer Kraft R losgerissen, die unabhängig von der Frequenz des Schallfeldes ist. Dadurch verläuft die Anfangserscheinung bei beiden Frequenzen ganz ähnlich. Findet ein weiterer Abbau der Fasern statt, was der Fall zu sein scheint, so ist dieser gemäß Gleichung (8) frequenzabhängig und muß bei hoher Frequenz wesentlich intensiver und wirkungsvoller verlaufen als bei tiefer. Ist die maximale Trübung der Suspension erreicht, so findet bei hoher Frequenz folgender Vorgang statt: Die in der Flüssigkeit zunächst gleichmäßig verteilten Fasern befinden sich teils im Wellenknoten, teils im Bauch. Im Bauch orientieren sie sich gemäß Gleichung (9a) parallel zu den Wellenfronten, im Knoten nach Gleichung (9b) senkrecht zu ihnen. Durch den Strahlungsdruck aber werden sie im Verlauf einer gewissen Zeit nach Gleichung (10) von den Knoten in die Bäuche transportiert, wobei sie gleichzeitig eine Schwenkung um 90° ausführen müssen. Bedenkt man noch, daß bei der Frequenz von 350 kHz der Abstand vom Knoten zum Bauch rund 1 mm beträgt, so ergibt sich der in Fig. 3 schematisch wiedergegebene Bewegungsverlauf.

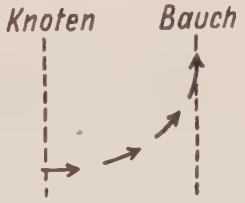


Fig. 3. Wanderung der Teilchen im Schallfeld.

Es erübrigt sich wohl zu betonen, daß diese Bewegung geradezu prädestiniert ist, ein Sammeln und Aufwickeln der langen, fadenförmigen Fibrillen herbeizuführen! Ob hierbei die Drehung im positiven oder negativen Sinne erfolgt, hängt von den zufälligen Anfangsbedingungen ab. Beginnt jedoch in dem labilen Strömungszustand irgendein Drehsinn vorzuherrschen, so werden durch die gegenseitige Beeinflussung infolge ihrer großen Länge alle Teilchen diesem Drehsinn folgen.

Wie verläuft nun der Vorgang bei der tiefen Frequenz von 7,5 kHz? Bis zur Bildung der fein verteilten Suspension haben wir ihn bereits verfolgt und damit ist er auch bereits zu Ende. Da nämlich die Wellenlänge bei 7,5 kHz in Wasser 20 cm beträgt, befindet sich in dem ganzen Objektgläschen von 25 cm³ Inhalt (siehe oben) nur eine Phase, und zwar der Schwingungsbauch. Die Teilchen haben keinerlei Veranlassung, sich an bestimmten Orten des Gläschens zu sammeln

und erst recht nicht, eine 90°-Schwenkung vorzunehmen und sich aufzuwickeln. Die Richtwirkung, die nach Gleichung (9) ja frequenzunabhängig ist, ist natürlich auch hier vorhanden, aber sie führt nur dazu, daß sich die Teilchen alle einander parallel ordnen und von einem Aufrollen nicht die Rede ist. Selbst wenn man das Objektgefäß sehr viel größer machen würde, dürfte das an dem Verlauf wenig ändern, da einerseits die Wanderzeit nach Gleichung (10) mit wachsender Wellenlänge anwächst, also in unserem Falle schon $^1/_2$ ... 1 Stunde betragen würde, andererseits aber die Entfernung vom Knoten zum Bauch im Vergleich zur Teilchenlänge so groß wird, daß alle Teilchen während dieser langen und weiten Wanderung praktisch nur Parallellagen durchlaufen und es so gar nicht zu einem scharfen Umbiegen und Aufrollen kommt.

Abschließend kann man sagen, daß sich die auf den ersten Blick etwas merkwürdig und unerwartet erscheinenden Vorgänge theoretisch verhältnismäßig klar und lückenlos deuten lassen, und daß man bei weiteren Untersuchungen in den oben angedeuteten Richtungen an histologischen Suspensionen die berechtigte Hoffnung hegen darf, nach Klärung dieser Grundvorgänge weitere Schlüsse ziehen zu können.

Zusammenfassung.

Das Verhalten histologischer Suspensionen im Ultraschallfeld wird am Beispiel der Kollagenfibrillen in Wasser studiert. Auf die Bedeutung histologischer Ultraschallsuspensionen für medizinische Zwecke sowie für die elektronenmikroskopische Präparationstechnik wird eingegangen. Die bei den beiden Frequenzen von 7,5 und 350 kHz völlig verschieden verlaufenden Vorgänge der reinen Dispergierung bei niederer Frequenz, der Dispergierung und anschließenden Aggregation, sowie der Wickeleffekt bei hoher Frequenz können durch elektronenmikroskopische Bilder theoretisch erklärt und verdeutlicht werden.

* * *

Der eine von uns (W.) dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die gewährte Unterstützung und Frau M. Gethmann für ihre präparative Hilfe.

Referate.

III. Kolloidforschung

Pauli, W., und L. Sternbach-Zürich, **Zur Elektrochemie des Agar-Sols.** (Helv. chim. Acta **24**, 317, 1941.)

Im hochgereinigten azidoiden Agar-Sol liegen zweierlei aufladende ionogene Komplexe vor, von denen der eine der starken veresterter H_2SO_4, der andere einer schwachen Glukuronsäure angehört. Nach dem Ausmaße der Viskosität und der Neigung zur Gallertbildung ist wie bei manchen Pflanzengummi-Solen eine Fadenform der Teilchen anzunehmen. Die Viskositätsänderung beim Verdünnen und anderes legt den Gedanken einer Aneinanderlagerung mehrerer Linearmoleküle zu einem Assoziat nahe.

Ein Blick auf biologisch wichtige Schwefelsäureverbindungen (Chondroitinschwefelsäure des Knorpels, Mukoitinschwefelsäure der Schleimstoffe des Magens und Nabelstrangs) der Blutgerinnungshemmer Heparin regt zu der Frage an, ob diese und andere Proteine mit anorganischen Gruppen (z. B. Phosphorsäure) dieselben mittels eines Kohlehydratanteils verknüpft enthalten und ob hier gleichfalls Uronsäure als ständiger Begleiter auftritt. R. E. Lg.

Benedicks, C., und P. Sederholm-Stockholm, **Untersuchungen über den Einfluß einer adsorbierten Schicht auf die Kohäsion und Koaleszenz bei flüssigen und festen Körpern.** (Ark. Mat. Astron. Fysik [A] **30**, 1, 1943.)

Die oft beschriebene Erscheinung des längere Zeit Erhaltenbleibens von Tropfen auf der Oberfläche der gleichen Flüssigkeit wird hier an 96,6proz. Alkohol bis zu 10 Sekunden beobachtet. Zur Herbeiführung dieser Benetzungsverzögerung ist eine Adsorption von Wasserdampf notwendig. Deshalb tritt beim Alkohol die Erscheinung nicht in trockner Luft auf. Bei wässerigen Saponinlösungen erhält sich der Tropfen am längsten bei einer Konzentration von 1 Proz.

Schon sehr dünne Adsorptionsschichten vermindern stark die Adhäsion von zwei Kalzit- oder zwei Glimmerflächen. Auch bei Zinn oder Blei zeigt sich das. R. E. Lg.

Burgeff, H.-Würzburg, **Problematik der Mykorhiza.** (Naturwiss. **31**, 558, 1944.)

Von vielen Seltsamheiten der Beziehungen von höheren Pflanzen zu den mit ihnen in Verbindung lebenden Pilzen sind hier besonders einige erwähnenswert, welche den Stoffaustausch betreffen. Der Pilz wird zum Leitorgan. Pilzeigenes Material strömt in die Pflanze. Zum Beispiel fusionieren Seitenhyphen nach Auflösung der trennenden Zellmembranen miteinander und bilden durch zahlreiche Anastomosen ein Netz aus, das den Waldboden durch mehrere Quadratmeter durchsetzen kann. Jedem Fruchtkörper, z. B. des Steinpilzes, werden die Nährstoffe durch Plasmaströmung aus einem bestimmten Teil des Netzes zugeführt. Deshalb die Möglichkeit des raschen Wachstums.

Der Pilz schaltet sich mit seinem Mantel zwischen Wurzel und Bodenlösung ein. Die Verbindung ist durch das in alle radialen Wände eindringende Hyphengeflecht eine sehr enge. Die Annahme, daß sich die Transpirationssaugung des Baumes ohne weiteres auf die Pilzhyphen übertrage, wird jedoch bezweifelt. Vielleicht kann hier die Leitungstheorie von Strugger erklärend einspringen. R. E. Lg.

Neugebauer, Th.-Budapest, **Berechnung von Form und Größe der Molekülschwärme in Flüssigkeiten aus den Daten der Lichtzerstreuung.** (Z. Physik **122**, 471, 1944.)

Eines der wichtigsten Probleme der physikali-

schen Forschung ist gegenwärtig die Frage nach der Struktur der gewöhnlichen Flüssigkeiten. Allgemein wird eine „verwackelte" Kristallstruktur vorausgesetzt, in der jedes Atom oder Molekül bei einer gewissen Nahordnung von den Nachbarn umgeben ist. Die Fehlordnung der Nachbarn, d. h. die Abweichung von der Anordnung im Kristallgitter, nimmt mit der Entfernung von dem betrachteten Atom oder Molekül zu.

K. L. Wolf (1937) konnte zeigen, daß in Flüssigkeitsgemischen in der Nähe des kritischen Punktes die Dimensionen von geordneten Molekülschwärmen mit denen von kolloiden Teilchen vergleichbar werden. Abgesehen von den kristallinen Flüssigkeiten, in denen sehr große geordnete Molekülschwärme nachgewiesen werden können, ist die Frage nach der Existenz solcher Schwärme in gewöhnlichen Flüssigkeiten, etwa bei bestimmten Temperaturen, noch unbeantwortet.

Während weder aus röntgenographischen Untersuchungen, noch aus den bekannten Modellversuchen von H. A. Stuart und Mitarbeitern eine Entscheidung abzuleiten ist, konnte R. S. Krishnan (1935, 1938) auf eine optische Methode zum Nachweis von Molekülschwärmen in Flüssigkeiten hinweisen. Die Intensität des von einer Flüssigkeit senkrecht zum Primärstrahl gestreuten Lichtes mit dem waagerecht schwingenden elektrischen Vektor wird in den beiden Fällen gemessen, in denen der elektrische Vektor des Primärstrahles senkrecht und waagerecht orientiert ist. Wenn die streuenden Teilchen nicht mehr klein im Vergleich zu der Wellenlänge des Lichtes sind, werden die beiden beobachteten Intensitäten nicht mehr gleich sein. Von Krishnan wurde die Methode auf Flüssigkeitsgemische in der Nähe der kritischen Entmischungstemperatur auf Fettsäuren weit von der Erstarrungtemperatur und auf Kolloide und optische Gläser mit Erfolg angewandt.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung einer strengen Theorie dieses Effektes. In der Formel für das Verhältnis der beiden Streuintensitäten kommt die Anisotropie der Moleküle nicht mehr vor. Es ergibt sich nur eine Funktion der Form und Größe der Molekülschwärme. Das Ergebnis, daß allgemein scheibenförmige Molekülschwärme vorliegen, kann physikalisch aus der Wirkung der van der Waalsschen Anziehung in einfacher Weise gedeutet werden.

Neuere Messungen an Flüssigkeiten, in denen eine ausgeprägte Schwarmbildung vorausgesetzt werden darf, wären für die Weiterentwicklung unserer Auffassung von der Stuktur der Flüssigkeiten von großer Bedeutung. G. Haase.

Lamm, O.-Upsala, **Diffusions- und Sedimentationsuntersuchungen über den Lösungszustand einiger anorganischer Säuren.** (Svensk. Kem. Tidskr. **56**, 37, 1944.)

Die Möglichkeit, Metaphosphate in wohldefinierten hochmolekularen Lösungen (durch Erhitzen der geschmolzenen Masse) zu erhalten, regt zu der Frage an, ob solches auch bei anderen anorganischen Verbindungen möglich sei. Man darf sich bei dieser Suche aber nicht irreleiten lassen durch das Zustreben zum festen kristallisierten Zustand (Alterung), wie es Kiesel- und Zinnsäure, Ferrihydroxyd usw. zeigen.

Die Dispersitätsmessungen wurden hauptsächlich mit dem Diffusionsverfahren durchgeführt. Borsäure (Borat), Tellur-, Molybdän-, Phosphormolybdän- und Phosphorwolframsäure erreichten nicht die für Kolloide typische Größe. Einer weiteren Untersuchung scheint aber die Metawolframsäure in absolutem Alkohol wert. Jedoch wird diese erschwert durch die geringe Halbarkeit des Systems. R. E. Lg.

IV. Methoden, Apparate und Analyse

Damköhler, G., und H. Theile-Inst. Hermann Göring, Berlin, **Stofftrennung durch Adsorption aus einem Hilfsgasstrom.** (Chemie **56**, 353, 1943.)

In der Arbeit wird gezeigt, daß nur das Überspülen des zu trennenden Gemisches in einem indifferenten Trägerstrom über das Adsorbens eine vollständige Trennung verspricht. Zur Trennung werden hauptsächlich Methanol—Äthanolgemische im Wasserstoff- oder Stickstoffstrom durch Spiralen oder U-Röhren geleitet. Der Umgang wird an Abbildungen und Tabellen erläutert. Die Trennung ist theoretisch nur von der Adsorbensmenge und von der übergeströmten Trägergasmenge abhängig . Der Ausgang der Untersuchungen war die Trennung kleiner Stoffmengen bei möglichst tiefer Temperatur gewesen. Eine Destillation, die eine Mindestmenge zum Betrieb erfordert, kam nicht in Betracht. Um mit der Adsorptionsmethode auch labile Stoffe trennen zu können, muß man die Temperatur weitgehend senken. Da aber damit eine festere Bindung der Stoffe an das Adsorbens verbunden ist, muß diese durch erhöhte lineare Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases kompensiert werden, um erträgliche Versuchszeiten zu erhalten. Dies kann bewerkstelligt werden durch Überleiten des Trägergases im Unterdruck. Hierdurch wird gleichzeitig der Diffusionskoeffizient erhöht, was die Gleichgewichtseinstellung zwischen Adsorbensstrom und Gasphase aufrecht erhält. D.

Damköhler, G., und H. Theile-Inst. Hermann Göring, Berlin, **Güte der Sorptionsverfahren zur Gastrennung.** (Chemie **56**, 354, 1943.)

In der vorliegenden Arbeit werden die Trennschärfen der üblichen Methoden unter einigen idealisierenden Annahmen einander gegenübergestellt. Hierbei wurde angenommen, daß das Adsorbens homogen ist, also aktive Zentren nur einer Art besitzt, ferner, daß an der betrachteten Stelle des Adsorbens in jedem Augenblick Gleichgewicht zwischen adsorbierter Phase und Gasphase besteht und daß man sich im linearen Gebiet der Adsorptionsisotherme befindet. Mit dieser Forderung ist die Annahme verbunden, daß sich die adsorbierten Stoffe am Adsorbens gegenseitig weder stören noch verdrängen. Die verschiedenen Stoffe sollten nacheinander vom Adsorbens wieder freigegeben werden und also auch nacheinander im Desorptionsgas oder der Desorptionsflüssigkeit wieder erscheinen. Es werden vier verschiedene Verfahren an der Hand von Abbildungen und Kurven beschrieben. Am bemerkenswertesten erscheint bei der Auswahl des Adsorbens, daß nicht die „guten" Adsorbentien, welche die zu trennenden Stoffe sehr festhalten (Aktivkohle, Silikagel u. a.) am geeignetsten sind, sondern weniger wirksame Adsorbentien. Für die Überströmungsgeschwindigkeit ergibt sich ein Bestwert, der bestimmt ist durch den zulässigen Druckabfall längs der Adsorbensschicht. D.

Müller, F., und T. Sunde-Technische Hochschule Dresden, **Einige Untersuchungen zur technischen Herstellung von Siliziumkarbid.** (Chemie **56**, 355, 1943.)

Die Versuche der Verf. haben zu folgenden Ergebnissen geführt: Die bekannte Wirkung des Kochsalzes wird bestätigt und festgestellt, daß Aluminiumoxyd eine noch stärkere katalytische Wirkung auf die Zersetzung bon Siliziumkarbid ausübt als Eisenoxyd. Im Kleinversuch ergab sich die Möglichkeit, als

Chlorierungsmittel das Kochsalz teilweise durch Ammonchlorid zu ersetzen. Des weiteren wurde bestätigt, daß bei entsprechend hoher Temperatur eine Sublimation und Rekristallisation des Karborundums möglich ist. Eine Reihe weiter zu untersuchender Fragen wurde angedeutet. D.

Mosimann, H., und R. Signer-Uppsala, **Über den Einfluß des hydrostatischen Drucks auf die Sedimentationsgeschwindigkeit in der Ultrazentrifuge.** (Helv. chim. Acta **27**, 1123, 1944.)

In der Svedbergschen Ultrazentrifuge kommen hydrostatische Drucke von 500 kg/cm² und mehr vor. Dadurch wächst die Viskosität des Lösemittels. Da hierdurch die Reibung erhöht wird, sinkt die Sedimentationsgeschwindigkeit. In gleichem Sinne wirkt die zunehmende Dichte des Lösemittels. Diese Wirkungen werden dadurch teilweise wieder aufgehoben, daß das partielle spezifische Volumen durch den Druck vermindert wird. Bei Wasser betragen die hierdurch bedingten Verschiebungen nur einige Prozent. Bei organischen Lösemitteln sind sie aber sehr zu beachten. So steigt die Viskosität des Azetons bei Druckerhöhung von 1 auf 500 kg/cm² um 37 Proz. Hier sind also Korrekturen anzubringen. R. E. Lg.

V. Kosmische Physik, Mineralogie und Agrikulturchemie

Stock, E.-Krefeld, **Anstrichschäden. Insbesondere Untersuchungen über Ausblühungen auf Mauerwerk sowie deren Ursache und Bekämpfung.** (Lack-, Farben-Z. **1944**, Nr. 1—6).

Triebkraft für das Ausblühen von Salzen ist in der Hauptsache die durch Verdunstung des Wassers in Gang gehaltene Kapillarbewegung. Diffusion wirkt etwas hemmend hierauf, weil bei ihr die Stoffbewegung nach den feuchteren Stellen hingeht. Auf diese Wechselwirkung hat Form und Lagerung der Poren einen Einfluß. Wie Eis können auch die ausblühenden Salze eine Sprengwirkung auf Mauerwerk und seinen Anstrich haben. Salpetersaure Salze (die durchaus nicht immer vorherrschen) haben wohl deshalb eine stärker zerstörende Wirkung als Sulfate usw., weil sie meist in der Nähe der Auswitterung immer neu gebildet werden, während der Vorrat der anderen Salze sich bald erschöpft. Der Schutz durch Abdichtung allein läßt sich schwer durchführen. Bei Kalkputz ist (im Gegensatz zum Beton) seine Anwendbarkeit dadurch beschränkt, weil man mit der Dichtung gegen Wasser auch eine solche gegen den notwendigen Kohlensäurezutritt herbeiführen würde. Jedenfalls sollte Fluatisierung hinzukommen. Aus einer Tabelle über die Versuche mit Ziegelsteinen, die der Einwirkung einmal von 1 Proz. KNO_3, das andere Mal einem 1proz. Gemisch von Na_2SO_4, K_2SO_4 und $MgSO_4$ ausgesetzt sind, ergibt sich, daß auf Nitrat und Sulfat das Anstrichgut und die Fluate ziemlich gleich stark wirken. Öl- und kunstharzhaltige Lacke, ferner Chlorkautschuklack wirken am stärksten. Auffallend gering ist die Wirkung von Nitrolack. R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin

Stock, A.-Berlin-Dahlem, **Der Quecksilbergehalt des menschlichen Organismus, II.** (Biochem. Z. **316**, 108, 1943.)

Während der Hg-Gehalt des Blutes und des Muskels fast immer unter 1 γ/100 g liegt, enthält von allen menschlichen Organen die Niere stets die größte Hg-Menge. Sie beträgt unter „natürlichen" Bedingungen, bei denen nur die äußerst geringen in den Nahrungsmitteln enthaltenen Hg-Mengen aufgenommen werden, mindestens 2 — durchschnittlich 15 γ/100 g. Von den übrigen Organen fallen die Leber, das Gehirn, der Riechlappen und vor allem die Hypophyse, deren Hg-Gehalt in Einzelfällen den der Niere überschreiten kann, ins Auge. Auch Haare und Fingernägel sind verhältnismäßig reich an Hg.

Im Verlaufe von Hg-Schmierkuren oder Salyrgan-Injektionen steigt der Hg-Gehalt des Blutes allmählich an und wird infolge der Nierenspeicherung nur langsam durch Harnausscheidung verringert. Bei jüngeren Personen scheint allerdings die Ausschwemmung des Hg durch den Harn schneller vonstatten zu gehen als bei älteren. Auffallenderweise haftet an den festen Blutbestandteilen weniger Hg als im Serum.

Besonders deutlich tritt die Verteilung des Hg im Organismus in Erscheinung bei nahe dem Tode verfallenen Personen, denen kurz vor dem Ableben eine Hg-Salbe durch die Nase verabreicht wurde. Das aus dem Sektionsmaterial in solchen Fällen erhaltene Untersuchungsergebnis bestätigt einerseits die besondere Bedeutung der Niere, Hypophyse und Leber als Speicherorgane für Hg, zeigt andererseits aber auch eine erhebliche Hg-Stapelung in Lunge und Schilddrüse, wie sie auch unter dem Einfluß Hg-haltiger Luft beim Einatmen erfolgen dürfte. Sch.

Korth, J., und H. Heinlein-Bonn, **Funktionelle und morphologische Untersuchungen über die Wirkung kolloider Blutersatzmittel unter besonderer Berücksichtigung des Peristons.** (Arch. klin. Chirurgie **205**, 230, 1943.)

Hier liegt wohl die beste Zusammenfassung des Schrifttums und seine kritische Wertung vor. — Da beim konservierten Vollblut eine Hämolyse stören kann, und da es sich erwiesen hat, daß beim akuten schweren Blutverlust die Wirkung der Erythrozyten viel weniger Bedeutung hat als die Aufrechterhaltung des kolloidosmotischen Druckes, können konserviertes Plasma oder Serum mit dem konservierten Vollblut in Konkurrenz treten. „Jedoch läßt sich, wie immer bei der parenteralen Einverleibung von körperfremdem Eiweiß, nicht voraussagen, ob nicht Zwischenfälle dabei auftreten." — Die bei Hämolyse auftretenden Schädigungen werden nicht dem freigewordenen Hämoglobin zugeschrieben. Das Toxische soll vielmehr am Stroma sitzen. Die hohe Leistungsfähigkeit des vom Stroma befreiten Hämoglobins wird hervorgehoben. Der schon von alten chinesischen Ärzten bei Magenblutungen usw. verwendeten Gelatine ist in einem von Lampert benutzten Kunstblut Hämin angelagert. Weitere Erprobungen seien erwünscht. Gummilösung hatte schon Moutard-Martin (1881) intravenös gegeben, und Morawitz (1906) hatte damit entb utete Tiere am Leben erhalten. Das Schrifttum hierüber ist besonders reich. Die von einigen Forschern behaupteten Organschädigungen werden zwar bezweifelt, jedoch eine verschlechterte Blutgerinnbarkeit angenommen, so daß „seine Anwendung nur dann gerechtfertigt erscheint, wenn kein besseres kolloides Blutersatzmittel vorhanden ist". Ein solches liegt jetzt im Periston 3,5 vor. Es entsteht dadurch eine starke und anhaltende Plasmavermehrung. In sichtbarer Form wird es nicht in Organen gespeichert, und es verursacht keine Gewebeschädigungen. „Das Periston besitzt alle Vorteile der Gummilösung ohne deren Nachteile." R. E. Lg.

Butenandt, A.-Dahlem, **Die moderne Virus-Forschung in ihrer Bedeutung für Chemie, Biologie und Medizin.** (Dtsch. med. Wschr. **70**, 379, 1944.)

Stanleys Nachweis (1935), daß das Tabakmosaik-Virus ein einheitliches Proteinmolekül sei, gilt auch für einige tierische Virusarten (jedoch nicht für alle). Es sind Nukleoproteide. Dabei befinden sich nach Schramm (1941) die Nukleinsäuren nur an der Oberfläche eines zusammenhängenden stäbchenförmigen Proteingerüstes. Auch weiterhin wird am Molekülbegriff festgehalten, wenn von der Bedeutung der Nukleinsäure für die identische Reproduzierbarkeit des Proteinmoleküls im Sinne von Casperson (1941) die Rede ist, oder von der Matrizen-Vorstellung von Friedrich-Freksa (1941). Ferner wird die Zusammensetzung dieses Molekülkristalls aus unter einander identischen Untereinheiten oder „Elementarzellen" im Anschluß an Bernal (1941) erwähnt und die reversible Zerlegung dieses Moleküls in 120 inaktive Bausteine, welche Schramm (1943) geglückt war.

Bei Betrachtungen eines Virusmoleküls als Zwischenstufe zwischen Lebendem und Nichtlebendem sei immer zu bedenken, „daß die Virusproteine eine organisierte lebende Zelle benötigen, um diejenigen Eigenschaften zu offenbaren, aus denen wir ihre Übergangsstellung zwischen belebter und unbelebter Materie herleiten". Später wird dieses theoretisch erweitert zu „einem System, das ihm Baustoffe und Energie in gleichwertiger Weise zur Verfügung zu stellen vermag". [Damit werden diese Ausführungen ebenso anregend zum Nachdenken über den Begriff des Lebenden wie den des Moleküls.]

Wagte man bisher, Übertragungen zu versuchen von den Vorstellungen über die etwa gleich großen Gene, so ist es jetzt angebrachter, aus dem bekannteren Virus für das Gen zu lernen. [Schließlich auch für die Züchtung eines Gens auf einem Nährboden mit den passenden Bausteinen? Ref.] — Bei Virus-Mutationen ändert sich die Wanderungsgeschwindigkeit der Proteine im elektrischen Felde. Der Nukleinsäure-Anteil scheint nicht verändert zu werden.

R. E. Lg.

VII. Technische Kolloidforschung

d) Photographie.

v. Ardenne, M., **Das Auflösungsvermögen photographischer Schichten für Elektronenstrahlung.** (Z. Physik **114**, 379, 1939.)

Aus theoretischen Erwägungen wird mittels der Vorstellungen über die räumliche Streuung der Elektronen bei Vernachlässigung der Kornstruktur die Überlegenheit dünnster bindemittelfreier Photoschichten abgeleitet. Bei Schumann-Schichten und einer Beschleunigungsspannung von 50 kV wird ein Auflösungsvermögen von 2,5—3,0 . 10^{-3} mm erzielt. Die wirksame Empfindlichkeit bindemittelfreier Schichten in Elektronenmikroskopen wird als ungefähr 36mal so groß angegeben wie die der günstigsten handelsüblichen Schichten. Das Auflösungsvermögen wird mit einer submikroskopisch feinen Elektronensonde aus Mikroaufnahmen der Sondenspur und aus Mikrotomschnittbildern der Schicht ermittelt. Als Auflösungsvermögen wird die kleinste Halbwertsbreite eines Elektronenstriches bei einer noch soeben hinreichenden Gesamtschwärzung definiert.

Haase.

v. Ardenne, M., **Zur Eignung bindemittelarmer Photoschichten in der Elektronen-Übermikroskopie.** (Z. Physik **121**, 1, 1943.)

Unter Benutzung der Bildpunktsarbeit als Vergleichsgröße wird erneut die Überlegenheit der bindemittelarmen Photoschichten für die Übermikroskopie gefunden. Die Abweichungen gegenüber den von v. Borries gewonnenen Versuchsergebnissen werden diskutiert.

Haase.

Dieterle, W.-Dessau, **Der Stand der optischen Sensibilisation des Halogensilbers.** (Z. angew. Photogr. **5**, 34, 1943.)

Die Voraussetzung der starken Adsorption des AgBr ist bei den hier technisch angewandten Farbstoffen erfüllt. W. Leszynski (1926) stellte fest, daß ein Molekül Erythrosin in der Emulsion bei der Belichtung mit grünem Licht mindestens 40 Silberatome entstehen lassen kann. Dieterle stellte eine entsprechende Vermehrung der Br-Ionen fest. „Freilich genügen die bisherigen Erkenntnisse noch nicht, um alle Züge der Sensibilisierung zu erfassen."

R. E. Lg.

de Langhe, J. E., **Theorie des latenten Bildes und Herscheleffekt.** (Natuurwetensch. Tijdschr. **25**, 209, 1943.)

Das Unentwickeltwerden des Lichteindruckes wird in einer Anzahl von Fällen zurückgeführt auf eine Umhüllung des AgBr-Korns mit metallischem Ag, wodurch das Eindringen des Entwicklers verhindert wird.

R. E. Lg.

Bücherbesprechungen.

Lehrbuch der Chemischen Physik von Prof. Arnold Eucken. Zweite vollkommen neubearbeitete Auflage. **II. Band:** Makrozustände der Materie, in Gemeinschaft mit Dozent Dr. Klaus Schäfer. 2. Teilband: Kondensierte Phasen und heterogene Systeme. 8°. XX, Seite 525 bis 1530, mit 249 Fig. (Leipzig 1944, Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler.) Preis geb. RM 50.—.

Es ist Verfasser und Verlag geglückt, den 2. Teilband des II. Bandes bereits 1 Jahr nach dem ersten herauszubringen und damit das große Werk „Lehrbuch der Chemischen Physik" in 2. Auflage mit insgesamt über 2200 Seiten abzuschließen. Hinsichtlich der allgemeinen Beurteilung sei auf die Besprechung des 1. Teilbandes (Kolloid-Z. **106**, H. 1) verwiesen. Hier ist es nur nötig, einen Überblick über den Inhalt des neu erschienenen Teilbandes zu geben, der gerade für die Leser dieser Zeitschrift besonders interessant ist.

Der Teilband behandelt im V. Kapitel (280 Seiten) die kristallisierten Festkörper, im VI. Kapitel die Flüssigkeiten, und zwar auf 123 Seiten die reinen Flüssigkeiten, auf 236 Seiten die Mischungen und Lösungen, im VII. Kapitel (316 Seiten) die Grenzflächenerscheinungen. Schon im VI. Kapitel wird das unmittelbare Interessengebiet des Kolloidchemikers stark berührt in zahlreichen Abschnitten, die den hochelastischen (gummiartigen) Zustand, die anisotropen Flüssigkeiten, die innere Reibung, die Lösungen hochmolekularer Stoffe, die Diffusion kolloid gelöster Teilchen u. a. m. behandeln. Das große Kapitel „Grenzflächenerscheinungen" behandelt u. a. ausführlich: Die Thermodynamik und die Struktur der Grenzflächen, die Oberflächenspannung, die Adsorp-

tion von Gasen und gelösten Stoffen, die elektrischen Potentialdifferenzen an Grenzflächen, die elektrokinetischen Erscheinungen, die Kinetik der Phasenumwandlung, die Elektrodenvorgänge bei der Elektrolyse, die Kontaktkatalyse von Gasreaktionen. In wohl allen Teilgebieten wird der Leser neueste Erkenntnisse verarbeitet finden und durch neuartige Gesichtspunkte bereichert werden.

Der Abschluß des „Lehrbuchs der Chemischen Physik" bedeutet einen Markstein in der Geschichte der Physikalischen Chemie und eine feste Ausgangsbasis der weiteren Forschung. H. Ulich (Karlsruhe).

Wandlungen in den Grundlagen der Naturwissenschaft. Sechs Vorträge von Werner Heisenberg. 5. Auflage. 8°. 95 Seiten. (Leipzig 1944, S. Hirzel.) Preis RM 3.50.

Anläßlich der Würdigung der 3. Auflage, gegenüber welcher die vorliegende fünfte keine Änderungen zeigt, hat an dieser Stelle noch Wo. Ostwald vor zwei Jahren eingehend das Verhältnis der behandelten Grundprobleme der modernen Physik zur Kolloidwissenschaft erörtert. Den von ihm gezogenen Schlußfolgerungen ist wohl kaum etwas hinzuzufügen. Wer zudem, wie der Referent, im überfüllten größten Auditorium der Universität Leipzig, als Hörer in einem höchst interessierten Zuhörerkreis, selbst zwei dieser Vorträge gehört hat, weiß zu schätzen, wie sehr die behandelten Fragen jeden beschäftigen, der die neuesten Entwicklungen der exakten Naturwissenschaften verfolgt. Also selbst dann, wenn, wie Wo. Ostwald in seiner damaligen Besprechung ausführt, die Kolloidwissenschaft durch diese neue Entwicklung in ihren Grundlagen gar nicht oder nur wenig berührt wird, wird auch der Kolloidforscher gern die revolutionären Umwälzungen auf einem der wichtigsten Nachbargebiete von einem der berufensten Männer hören wollen und deshalb gern zum vorliegenden Buche greifen.

F. H. Müller (Leipzig).

Kurze Einführung in die Kolloidchemie, unter besonderer Berücksichtigung der anorganischen Kolloide. Von Prof. Dr. Alfred Lottermoser. 8°. VIII/223 Seiten mit 66 Abbildungen. (Dresden 1944, Verlag Theodor Steinkopff.) Preis brosch. RM 9.—.

Das vorliegende Buch von Prof. Lottermoser wendet sich in erster Linie an Studierende der Chemie sowie der Naturwissenschaften. Es soll sie vertraut machen mit den Grundlagen und allgemeinen Problemstellungen der Kolloidforschung. Der Aufbau des Buches schließt sich eng an die Vorlesung an, die der Verfasser als ehemaliger Direktor des Instituts für Kolloidchemie an der Technischen Hochschule Dresden alljährlich vor Studierenden der gleichen Disziplinen gehalten hat.

Man hat bisher das Fehlen insbesondere einführender Werke auf dem Gebiete der Kolloidchemie immer als mißlich empfunden. Es ist daher zu begrüßen, wenn der Autor seine auf einer langen Lehrtätigkeit beruhenden Erfahrungen dem akademischen Nachwuchs in Schriftform zugängig gemacht hat.

Das Buch soll dem Wunsch des Verfassers entsprechend eine „Einführung" in die Kolloidlehre vermitteln. Diese Zielsetzung muß man im Auge behalten, wenn man es zum Studium heranzieht.

Allgemeine Eigenschaften von Kolloiden sowie bestimmte in der Kolloidchemie übliche Meßmethoden nehmen den Hauptteil des Buches ein, woran sich die prinzipiellen Verfahren zur Herstellung anorganischer kolloider Lösungen anschließen. Am Schluß des Buches sind noch vier kurze Kapitel über Emulsionen, Schäume, Aerosole und Gasdispersionen angefügt.

Der Verfasser hebt hervor, daß er nur die gebräuchlichsten Meß- und Untersuchungsmethoden, sowie die wichtigsten Eigenschaften und Darstellungen anorganischer kolloider Lösungen anführen wollte. Dadurch erhält der behandelte Stoff eine Einschränkung, die nicht immer als vorteilhaft empfunden wird, da hierdurch oft in gleicher Weise interessante und wichtige Erscheinungen nur wenig oder nicht berücksichtigt werden. Trotz dieser Einschränkungen aber kann das Buch den Studierenden, die sich über allgemeinere Fragenstellungen der Kolloidchemie und über Herstellungsweisen anorganischer kolloider Lösungen orientieren wollen, empfohlen werden.

H. Erbring (München).

Dynamik der deutschen Acker- und Waldböden. Von Dozent Dr. W. Laatsch-Halle. 8°. 2. Auflage. (Dresden 1944, Verlag Theodor Steinkopff.) XII, 289 Seiten, mit 56 Abbildungen und 4 Tafeln. Preis brosch. RM 20.—, geb. RM 21.50.

Das Buch von W. Laatsch, dessen Vorzüge in der Besprechung der ersten Auflage bereits eingehend gewürdigt wurden [vgl. Kolloid-Z. 85, 98 (1938)], konnte sich in den letzten Jahren zunehmender Beachtung und Wertschätzung erfreuen. Wenn es jetzt trotz der zeitbedingten Schwierigkeiten in neuer Auflage erscheint, so ist das um so mehr zu begrüßen, als in der deutschen Fachliteratur gerade auf dem Gebiet der Bodenkunde noch immer ein fühlbarer Mangel an kürzeren zusammenfassenden Darstellungen und kompendiösen Lehrbüchern besteht.

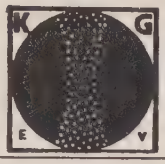
Wie der Verfasser im Vorwort sagt, mußte sich eine wesentliche Umarbeitung, die an sich zumal für den ersten Teil des Buches erwünscht gewesen wäre, infolge der Kriegsverhältnisse auf das Notwendigste beschränken. An einigen Stellen des Textes ist dies durch Hinweise auf besonders wertvolle neue Spezialarbeiten geschehen, so z. B. im Abschnitt über Tonbildung auf die Untersuchungen von C. W. Correns über Silikatverwitterung.

Völlig neugeschrieben und gegenüber der ersten Auflage bedeutend erweitert ist das Kapitel über die Humusstoffe, das allein fast 30 Druckseiten umfaßt. Der komplizierte, trotz langjähriger Bemühungen noch längst nicht völlig geklärte Chemismus dieser für den Charakter und Wert unserer Böden so wichtigen Stoffgruppe wird, unter Betonung der theoretischen Grundlagen und Kennzeichnung noch offener Probleme, eingehend erörtert. Zahlreiche neue Einzelforschungen aus dem Bereich der Humuschemie sind dabei berücksichtigt; eigene Untersuchungsergebnisse des Verfassers werden zum Teil erstmalig bekanntgegeben. Gerade dieses Humuskapitel ist, neben anderen Abschnitten des allgemeinen Teiles, in kolloidchemischer Hinsicht von besonderem Interesse und bietet mancherlei Anregung zu weiteren Spezialuntersuchungen. F. Härtel (Freiberg i. Sa.).

Verantwortlicher Schriftleiter: Dozent Dr. F. Horst Müller, Leipzig. Für die Anzeigen verantwortlich: Walter Altkukatz, Eichwalde-Schulzendorf, Kreis Teltow-Berlin. — Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32. Fernruf: Dresden 31001. — Buchdruckerei Albert Hille, Dresden N 6. — Pl. 5.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Prof. Dr. Hans Erbring, Freising-Weihenstephan



Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

November 1944

Stellv. Vorsitzender: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden-A. 24, Altenzeller Straße 31
Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32
Schriftführer: Prof. Dr. H. Erbring, Freising-Weihenstephan, Institut für Kunstfaserforschung an der Technischen Hochschule.

Mitglied der Kolloid-Gesellschaft kann jede für Kolloidwissenschaft interessierte Person oder Firma werden, gegen deren Wahl nach zweimonatiger Veröffentlichung in der Kolloid-Zeitschrift kein Einspruch erhoben wird.

Um Mitglied zu werden teilt man dem Schriftführer der Kolloid-Gesellschaft, Prof. Dr. H. Erbring, Freising-Weihenstephan, Technische Hochschule, diese Absicht unter Nennung zweier befürwortender Mitglieder der Gesellschaft mit. Sind solche Mitglieder nicht bekannt, so setze man sich unter näherer Personenangabe ebenfalls mit dem Schriftführer in Verbindung, der weiteres veranlassen wird.

Die Mitgliedsbeiträge betragen für physische Personen 3 RM (für immatrikulierte Studenten und akademische Assistenten ohne feste Anstellung 1,50 RM), für juristische Personen (Firmen und Institute) 10 RM.

Zweck der Kolloid-Gesellschaft ist die Pflege der reinen und angewandten Kolloidwissenschaft und ihrer Nachbargebiete, sowie die Pflege und Förderung der persönlichen Beziehungen zwischen ihren Vertretern.

Tagesnachrichten

Berlin. Dr. Gustav Friedrich Engel, Dozent für Elektrotechnik an der Technischen Hochschule Berlin, wurde zum apl. Prof. ernannt.

o. Prof. Dr. phil., Dr. med. h. c., Dr.-Ing. e. h., Dr. sc. M. von Laue vollendete am 9. Oktober 1944 sein 65. Lebensjahr.

Bonn. Dr. Alexander Pflüger, Villingen, em. o. Prof. für Physik an der Universität Bonn, vollendete am 22. Juli sein 75. Lebensjahr.

Braunschweig. Dr. Hans-Werner Bersch wurde zum Dozenten für pharmazeutische Chemie ernannt.

Dr. Hilmar Wendt wurde zum Dozenten für Mathematik an der Technischen Hochschule Braunschweig ernannt.

Danzig. Dr. Wolfgang Harries wurde zum Dozenten für technische Elektronik an der Technischen Hochschule Danzig ernannt.

Darmstadt. Prof. Dr. phil. Georg Agde, Mitglied der Kolloid-Gesellschaft, fand am 12. September 1944 bei einem feindlichen Terrorangriff im Alter von 55 Jahren den Heldentod.

Gießen. Dr. R. Feulgen, o. Prof. für Physiologische Chemie und Direktor des Physiologisch-Chemischen Instituts der Universität Gießen, vollendete am 2. September 1944 sein 60. Lebensjahr.

Godesberg. Dr. phil. Heinrich Mathias Konen, em. o. Prof. für Physik an der Universität Bonn, vollendete am 16. September 1944 sein 70. Lebensjahr.

Göttingen. Dr. Carl W. Correns, o. Prof. für Mineralogie und Petrographie, wurde zum Präsidenten der Akademie der Wissenschaften in Göttingen ernannt.

! *Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung* !

Dr. Franz Fehér, Dozent für anorganische und analytische Chemie an der Universität Göttingen, wurde zum apl. Prof. ernannt.

Graz. Dr. phil. habil. E. Ziegler, wissenschaftlicher Assistent am Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Graz, wurde zum Dozenten für organische und pharmazeutische Chemie ernannt.

Hamburg. Prof. Dr. phil. Paul Rabe, em. o. Prof. für organische Chemie, vollendete am 24. August 1944 sein 75. Lebensjahr.

Jena. Dr. Georg Goubeau, a. o. Prof. für angewandte Physik an der Universität Jena, wurde zum o. Prof. ernannt.

Karlsruhe. Dr. Robert Sauer, o. Prof. für angewandte Mathematik an der Technischen Hochschule Aachen, wurde in gleicher Eigenschaft an die Technische Hochschule Karlsruhe berufen.

Kiel. Dr. Werner Kroebel wurde zum Dozenten für Physik an der Universität Kiel ernannt.

Leipzig. Dr. Heinrich Barkhausen, Prof. für Elektrotechnik an der Technischen Hochschule Dresden, wurde zum ord. Mitglied der math.-nat. Klasse der Sächsischen Akademie der Wissenschaften in Leipzig ernannt.

Dr. Helmuth Kulenkampff, Prof. für Physik an der Universität Jena, wurde zum ord. Mitglied der math.-nat. Klasse der Sächsischen Akademie der Wissenschaften in Leipzig ernannt.

Dr. Max Lagally, Prof. für Mathematik an der Technischen Hochschule Dresden, wurde zum ord. Mitglied der math.-nat. Klasse der Sächsischen Akademie der Wissenschaften in Leipzig ernannt.

München. Dr. Otto Deutschbein, Dozent für Physik an der Technischen Hochschule München, wurde zum apl. Prof. ernannt.

Münster i. W. Dr. med. habil. Dr. phil. W. Haarmann, Dozent für Pharmakologie und Toxikologie an der Universität Münster, wurde zum apl. Prof. ernannt.

Prag. Dr. Rudolf Prokscha am Institut für physikalische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule Prag, Mitarbeiter der Kolloid-Zeitschrift, fiel kürzlich bei einem feindlichen Luftangriff.

Selen-Photoelemente

Lieferbar in verschiedenen Größen von 12—145 mm Durchmesser

Ausführliche Druckschriften stehen zur Verfügung

Spezialfabrik lichtelektrischer Zellen und Apparate

DR. B. LANGE

DR·B·LANGE BERLIN

BERLIN-ZEHLENDORF-W, HERMANNSTR. 14-18

Fernruf: Sammel-Nr. 850888 — Telegr.-Adr.: Photozelle Berlin

Kürzlich erschien:

KURZE EINFÜHRUNG IN DIE KOLLOIDCHEMIE

unter besonderer Berücksichtigung der anorganischen Kolloide

Von **Professor Dr. A. LOTTERMOSER,** Dresden

VIII, 223 Seiten, mit 66 Abbildungen. (1944) RM 9.—, geb. RM 10.—

Einer der ältesten Kolloidchemiker, A. Lottermoser, der frühere Direktor des Kolloidchemischen Instituts an der Technischen Hochschule in Dresden und Ehrenmitglied der Kolloid-Gesellschaft, legt mit diesem Werk, das aus der Vorlesung zur Einführung in die Kolloidwissenschaft für Studierende der Chemie und Naturwissenschaften entstanden ist, seine großen Erfahrungen nieder. — Unter besonderer Betonung der anorganischen Kolloide wurden vor allem die allgemeinen Eigenschaften eingehend dargestellt. Dem Charakter einer Einführung entsprechend beschränkte sich dagegen die Beschreibung der Meßmethoden auf die gebräuchlichsten, während die weniger benutzten in ihrem quantitativen Zusammenhange in großen Zügen umrissen wurden. Von den Darstellungsmethoden kolloider Lösungen wurden die wichtigsten ausgewählt und ausführlicher beschrieben. — Seinen Zweck, für das ganze Gebiet der Kolloidchemie Verständnis zu wecken und neue Freunde für diese Wissenschaft zu gewinnen, wird das kleine Werk zweifellos erfüllen.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Das Geschwulstproblem in Chemie und Physiologie

mit Beiträgen von

K. Hinsberg, Berlin, **J. Klinke,** Ludwigshafen a. Rh., **Wilh. Rodewald,** Berlin, und **W. Trappe,** Berlin

Herausgegeben von

Prof. Dr. **K. Hinsberg,** Chem. Abteilung des Pathologischen Instituts der Universität Berlin

(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 57)

XVI, 434 Seiten mit 4 Abbildungen. Preis RM 30.—, geb. RM 32.—

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG